FACULTÉ DES SCIENCES
DE NICE

COURS DE CHIMIE

1[er] ANNEE DU 1[er] CYCLE DES ETUDES
MEDICALES

I. - CHIMIE GENERALE

1[er] Edition 1970

Par un groupe
d'enseignants du laboratoire
de chimie physique organique

A V A N T   P R O P O S

-:-:-:-:-:-

Ce cours polycopié de 1ère année du 1er cycle des études médicales ne correspond pas à ce que nous aurions souhaité qu'il soit, c'est-à-dire qu'il sera soumis dans l'avenir à de profondes modifications.

Ces modifications seront inspirées de ce que nous pensons qu'un tel cours devrait être. Mais il est également évident que nous tiendrons le plus grand compte des réflexions, des critiques constructives que nous demandons aux étudiants de formuler.

Nous leur serions du reste reconnaissants à ce que ces remarques soient formulées par écrit, afin qu'elles ne soient pas perdues pour l'avenir et que leur assemblage constitue un véritable dossier de la doctrine estudiantine. Le résultat, du moins l'espérons nous, devrait être l'élaboration concertée d'un cours vivant et évoluant au long des années, s'adaptant aussi à la nécessaire notion du progrés.

Tel qu'il est présenté aujourd'hui, ce cours a été préparé en un mois environ. La circulaire ministérielle fixant les nouveaux programmes ayant été connue le 7 octobre 1968, ceci explique les trop nombreuses imperfections que l'on y rencontre.

Il doit cependant venir en aide aux étudiants en leur évitant d'avoir à prendre à allure élevée un cours magistral, qui dans ces conditions se révélait être plutot un exercice de virtuosité d'écriture qu'un moment de réflexion.

C'est dire que l'esprit même du cours est changé,

puisqu'il ne sera plus un exposé ex-cathedra, mais un commentaire qui se voudra le plus explicite possible sur les questions ardues. Ces commentaires auront donc pour but d'éclairer, de souligner les points importants, de replacer le cours dans un contexte plus général.

Cela entraîne et implique pour l'étudiant un travail préalable de préparation du cours polycopié. En effet, un exposé et des commentaires ne peuvent être utiles et efficaces que si ce travail de préparation et de participation a été fait très sérieusement.

Les séances de Travaux Dirigés qui seront faites à la suite des cours par petits groupes de quarante environ doivent permettre ensuite aux étudiants de poser les questions qui leur paraîtront nécessaires pour la compréhension définitive du cours. C'est là également que pourra s'ouvrir la discussion sur le contenu même du programme. Enfin c'est là aussi qu'aura lieu le contrôle des connaissances qui nous permettra de juger de la valeur réelle de l'étudiant.

Les séances de Travaux Pratiques doivent servir à initier le futur médecin à quelques techniques de laboratoires. Il est en effet capital que ce dernier se rende, par lui même, parfaitement compte des difficultés que rencontrent les biologistes et chimistes chargés de réaliser les examens qu'ils réclameront lorsqu'ils seront devenus des praticiens.

Il nous reste un voeu à formuler : que tous les efforts qui sont entrepris par nous et par d'autres pour le renouveau de ces études médicales portent réellement leurs fruits, et que le futur médecin soit encore plus conscient des responsabilités auxquelles il aura à faire face.

/CHAPITRE I/

A. LES ESPECES CHIMIQUES ET LA STRUCTURE DES MOLECULES.

I - ETATS DE LA MATIERE - CHANGEMENT D'ETAT

II - LES ESPECES CHIMIQUES

1) méthodes d'analyse immédiate

2) le corps pur

3) l'analyse chimique

III - ATOMES ET MOLECULES

IV - CONSTITUTION DES ATOMES

V - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS : TABLEAU DE MENDELEEV

VI - STRUCTURE ELECTRONIQUE

VII - LES ISOTOPES

1) isotopes stables

2) isotopes radioactifs naturels

3) radioactivité artificielle

4) application de la radioactivité

5) danger des radiations

B. VALENCE ET LIAISONS CHIMIQUES.

I - THEORIES CLASSIQUES

1) l'électrovalence ou liaison ionique

2) covalence

3) polyvalence

4) liaison hydrogène

5) liaisons coordinatives

II - THEORIES MODERNES

1) théorie des orbitales atomiques

2) les orbitales moléculaires

C. ELEMENTS DE STEREOCHIMIE.

I - LONGUEUR DES LIAISONS

II - ANGLE DE VALENCE

III - REPRESENTATION STERIQUE

1) carbone tétragonal

2) carbone trigonal

3) carbone digonal

IV - ASYMETRIE MOLECULAIRE

/CHAPITRE II/

A. PROPRIETES DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

B. NOTIONS DE THERMOCHIMIE

/CHAPITRE III/

A. EQUILIBRE CHIMIQUE HOMOGENE

- LOI DE GULDBERG et WAAGE
- TRANSFORMATIONS ALGEBRIQUES DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

    1) passage des concentrations aux pressions partielles
    2 dans le cas des systèmes gazeux
    2) passage des concentrations aux fractions molaires
    3) passage des concentrations aux nombres de molécules-gramme

- FACTEURS DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE

    A influence des concentrations
    B influence de la température
    C influence de la pression

/ - PRODUIT DE SOLUBILITE

B. SYSTEMES HETEROGENES : REGLE DES PHASES

I - APPLICATION DE LA LOI DE GULBERT et WAAGE AUX SYSTEMES HETEROGENES

I - LOI DES PHASES

I - APPLICATIONS

1) le corps pur - système du 1er ordre
2) le système binaire : exemple les mélanges métalliques
3) courbes de refroidissement

C. LES EQUILIBRES IONIQUES

I - IONISATION DE L'EAU

I - NOTION de pH

I - MESURE du pH

1) méthode colorimétrique
2) méthode électrométrique

V - FORCE DES ACIDES ET DES BASES

1) cas des acides ou bases fortes
2) cas des acides ou bases faibles
3) cas des acides polydissociés

V - RELATION ENTRE LE pH et le DEGRE DE DISSOCIATION

I - L'HYDROLYSE

1) cas d'un acide faible et d'une base forte

2) cas d'un acide fort et d'une base faible

3) cas d'une base faible et d'un acide faible

VII - EFFET TAMPON

/CHAPITRE IV/

A. CINETIQUE CHIMIQUE

B. LA CATALYSE

CHAPITRE I

A - LES ESPECES CHIMIQUES ET LA STRUCTURE DES MOLECULES

GENERALITES.

La connaissance des espèces chimiques et la structure des molécules ont permis à la Chimie d'obtenir une place importante dans le monde moderne.

En cinquante ans, cette science a fait plus de progrès que pendant tous les siècles précédents. Il y a certainement moins de différences entre la chimie des alchimistes et celle du début du XXe siècle, qu'entre la chimie enseignée par un Professeur de Faculté en 1930, au début de sa carrière, et celle qu'il enseigne aujourd'hui.

Ainsi à la conception ancienne, empirique de la valence, s'est substituée l'interprétation électronique qui ouvre des voies nouvelles à la recherche. Cesont surtout les écoles anglo-saxonne et allemande qui ont apporté la plus importante contribution à la théorie électronique de l'atome, qui a permis d'ébaucher des conceptions nouvelles de la valence (Lewis, Pauling, Ingold, Hückel, Heitler, London ...).

S'il ne s'agit pas d'une révolution comme l'a écrit Ingold, c'est une réforme à grande échelle qui a ébranlé nos concepts classiques de la chimie organique et minérale.

I - ETATS DE LA MATIERE, CHANGEMENT D'ETAT.

La matière se présente sous les trois états physiques fondamentaux : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Il n'y a pas de séparation absolue entre ces trois types d'état ; ainsi on peut définir un état intermédiaire vitreux ou pateux entre l'état solide et l'état liquide.

On pourra cependant définir l'état solide comme celui pour lequel la substance possède un volume et une forme propres pratiquement indépendants de la température et de la pression environnantes. Par contre l'état fluide a un volume dépendant largement de ces deux facteurs.

Une autre manière de classer les substances fait appel à leurs propriétés vectorielles.

- les corps cristallins dont les propriétés vectorielles dépendent de la direction selon laquelle on les mesure (corps anisotropes). Ce sont des cristaux solides dont la surface est limitée par des plans d'orientation géométrique non arbitraire.

- les corps amorphes pour lesquels les propriétés sont indépendantes de la direction de mesure (corps isotropes). Ce sont par exemple des propriétés telles que : indice de réfraction, la conductibilité électrique ou thermique, le coefficient de dilatation linéaire, le pouvoir rotatoire optique etc...

- changement d'état : les conditions dans lesquelles se produisent les changements d'état sont bien précises dans le cas des substances cristallines ; elles sont moins bien définies dans le cas des substances amorphes.

La règle des phases qui sera étudiée par la suite permet de connaître les conditions de température, de pression de nombre maximum de phases en présence, qui président à ces changements d'état.

. le passage de l'état solide à l'état liquide porte le nom de fusion ; il se produit à une température déterminée pour une même substance, la chaleur produite ou absorbée par ce phénomène correspond à l'enthalpie de Fusion.

. le passage de l'état liquide à l'état gazeux correspond à la vaporisation, sous une pression donnée elle a lieu à température fixe (température d'ébullition).

. le passage de l'état solide à l'état gazeux s'appelle la sublimation du solide. On définit une température de sublimation sous une pression donnée.

Certains corps solides peuvent se présenter sous plusieurs états différents (soufre, phosphore, arsenic etc...) On dit que de tels corps se présentent sous plusieurs variétés ALLOTROPIQUES.

II - LES ESPECES CHIMIQUES.

Les substances naturelles ou de synthèse sont généralement constituées de mélanges. L'étude chimique n'est possible que si l'on peut séparer les divers constituants de ces mélanges, tel est le but de l'analyse immédiate qui permet d'atteindre les espèces chimiques ou corps purs.

1°) Méthodes d'analyse immédiate :

- la séparation des mélanges hétérogènes constitués par plusieurs phases repose sur la densité des diverses phases. Les principales méthodes sont : la décantation, la filtration, la centrifugation, le triage magnétique, la fusion partielle ou la dissolution sélective etc...

- la séparation des mélanges homogènes est plus délicate que la précédente. La principale propriété physique utilisée est la température de changement d'état des constituants du mélange, les méthodes les plus utilisées sont : la distillation fractionnée, la cristallisation fractionnée, l'adsorption fractionnée ou chromatographie, la dissolution fractionnée (extraction) etc...

2°) Le corps pur :

Lorsqu'une substance résiste à toutes les méthodes classiques de fractionnement, on la considère comme un individu, ou corps pur ou espèce chimique ou molécule. Cette individualité se traduit par un ensemble de propriétés physiques, chimiques, biologiques indépendantes de l'échantillon considéré.

Citons par exemple : la dureté, la couleur, le spectre d'absorption, l'indice de réfraction, le moment électrique, le pouvoir rotatoire, l'activité pharmacodymanique etc...

3°) L'analyse chimique :

L'analyse chimique élémentaire a pour but la recherche des ELEMENTS (ou atomes) constitutifs d'un corps pur, obtenu par l'analyse immédiate. Si le corps pur ne contient qu'une seule espèce d'atomes, il sera un CORPS SIMPLE, nous avons vu qu'il peut exister sous des formes allotropiques. Si un corps pur est constitué de différents atomes, on dit que c'est un corps COMPOSE, les différents éléments d'un corps pur peuvent parfois donner naissance à plusieurs corps purs distincts, mais ayant même composition élémentaire quantitative : ce sont des ISOMERES.

Exemple : C_2H_6O : alcool éthylique, éther méthylique

qui ne diffèrent que par l'enchainement des atomes (C_2H_5OH, CH_3 O CH_3)

III - ATOMES ET MOLECULES.

Lorsque deux gaz peuvent réagir chimiquement, le rapport des volumes combinés est simple (première loi de Gay-Lussac) ; si le produit formé est lui-même un gaz, le volume de celui-ci sera dans un rapport simple avec les volumes des gaz réagissants (deuxième loi de Gay-Lussac). C'est en se basant sur ces lois que le physicien Avogadro a pu formuler, en 1813, l'hopothèse moléculaire :

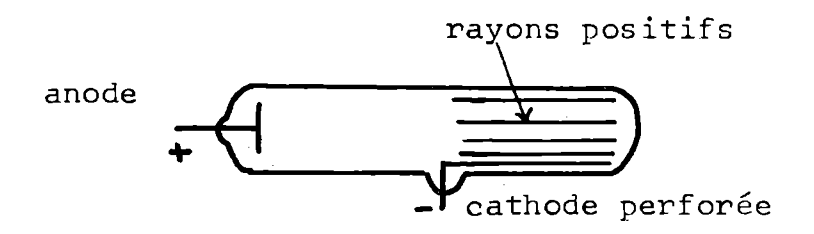
"Tous corps simples ou composés sont constitués de particules ou molécules indivisibles. Pour des volumes égaux de gaz quelconques pris dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre de molécules est le même, il est égal à $N = 6{,}023.10^{23}$ lorsque le gaz occupe un volume V_M de 22,414 litres sous 760 mm de mercure à la température de 0° Celsuis".

Cependant la masse matérielle la plus petite possible qui puisse figurer dans une espèce chimique, simple ou composée, n'est pas la molécule, mais l'ATOME. La molécule est ainsi composée d'atomes dont le nombre est forcément entier. Pour un corps simple les atomes sont identiques.

IV - CONSTITUTION DES ATOMES.

L'atome est une particule formée de charges positives : protons, de charges négatives qui sont les électrons et de particules neutres : les neutrons.

Les électrons. L'étude de la décharge électrique dans une atmosphère raréfiée (tube de Crookes) conduit aux résultats suivants : le rayonnement émis par la cathode est formé d'électrons animés de grandes vitesses.

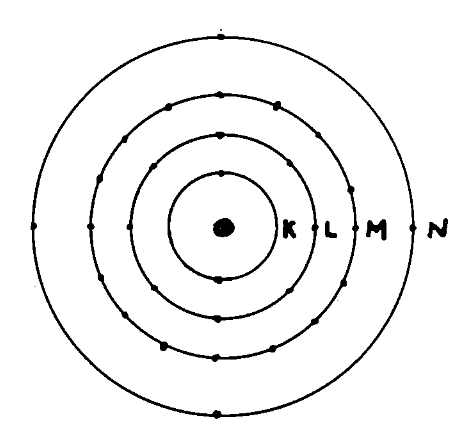


TUBE DE CROOKES

L'électron est une minuscule particule matérielle fondamentale; chargée d'électricité NEGATIVE ; cette charge est insécable et représente la charge élémentaire étalon d'électricité négative et a pour valeur e = $1,602.10^{-19}$ coulombs ou - $4,805.10^{-10}$ ues - cgs. La masse de l'électron représente environ 1/1840 du poids de l'atome d'hydrogène, soit $9,1 \times 10^{-28}$ g. Par ailleurs l'ordre de grandeur de son diamètre est de 10^{-4} à 10^{-5} Å.

Mais les électrons ne sont pas les seules particules en mouvement dans l'ampoule de Crookes, au-delà de la cathode se propagent les rayons "canaux" (de Goldstein) qui contrairement aux électrons sont chargés d'électricité POSITIVE. Les particules constitutives de ce rayonnement sont notablement plus lourdes que les électrons et dépendent en outre de la nature du gaz. Leur masse est sensiblement égale à la masse atomique de ce gaz, et leurs charges sont des multiples entiers de la charge de l'électron, changée de signe, soit - n.e.

En comparant la structure de l'atome à un système solaire en miniature, on admet qu'au centre se trouve un noyau chargé positivement et autour duquel gravitent les électrons. Ces mouvements ont lieu sur des orbites stationnaires auxquelles correspondent des énergies potentielles définies, variables d'une orbite à l'autre et d'autant plus élevées qu'elles concernent des orbites plus éloignées du noyaux.



Ainsi les électrons les plus proches du noyau sont les plus stables, aussi l'énergie d'ionisation sera plus élevée, car il est d'autant plus difficile de les détacher du noyau.

Le nombre des électrons qui peuvent se mouvoir sur une orbite est d'autant plus grand que l'orbite est éloignée du noyau d'après la régle 2 n2, n étant le numéro d'ordre de l'orbite considérée.

Ainsi sur l'orbite M correspondant à 18 électrons, il existe une sous-couche s saturée avec 2 électrons, une sous-couche p saturée avec 6 électrons et une sous-couche d saturée par 10 électrons.

D'après ce qui précède et en négligeant pour l'instant le poids du noyau, l'élément chimique est essentiellement caractérisé par le nombre des électrons satellites, c'est le NUMERO ATOMIQUE Z ; il est égal au nombre de charges positives du noyau. Les cases du tableau de Mendeléev sont ainsi désignées par des numéros atomiques régulièrement croissants.

- le noyau : On considère actuellement que le noyau contient des protons et des neutrons, ces derniers étant des particules électriquement neutres et de masse atomique comparable à celle de l'atome d'Hydrogène : 1,00897. Ceci entraîne que toutes les masses atomiques devraient être des multiples de celle de l'Hydrogène, en fait ceci est exact et les éléments dont le poids atomique s'écarte des nombres entiers sont en réalité formés d'un mélange de plusieurs atomes ayant même numéro atomique mais des nombres de masse différents, on les appelle des ISOTOPES.

Ainsi par convention, le symbole chimique d'un élément M sera accompagné du numéro atomique Z et du poids atomique (ou nombre de masse) A.

$$^{A}_{Z}M \qquad \text{exemples} \qquad ^{1}_{1}H \quad ^{16}_{8}O \quad ^{35}_{17}cl$$

V - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS : TABLEAU DE MENDELEEV

L'un des buts de la chimie est d'isoler les différentes espèces chimiques, de déterminer leur composition, de rechercher leurs propriétés, puis de comparer les espèces chimiques entre elles pour souligner leurs analogies et leurs différences. C'est l'objet des classifications basées sur des tests diversement choisis, telles les tables de Lothar Meyer basées sur les propriétés physiques des éléments.

Au fur et à mesure que les éléments étaient mieux connus

et suffisamment étudiés, on s'aperçut que certains présentaient entre eux des propriétés chimiques et physiques analogues.

Exemple : les métaux dits alcalins :

Li, Na, K, Rb, Cs

ou les éléments appelés halogènes :

F, Cl, Br, I, At

Ainsi dès 1864, J. Newlands fit un tableau des éléments rangés dans l'ordre des masses atomiques croissantes et observa que tous les 8 éléments, on retombait sur des éléments doués de propriétés chimiques semblables. Il eut la malencontreuse idée d'appeler cette règle "loi des octaves". Cette idée de similitude avec une échelle musicale semblait une histoire pour "comédiens chimistes" et cette observation de Newlands ne fut pas étudiée avec le sérieux qu'elle méritait. Quelques années après, en 1869, parurent des publications détaillées sur ce que nous appelons "le système périodique" prenant pour base les propriétés chimiques des éléments rédigées par MENDELEEV.

A l'origine le tableau présenté par Mendeleev répartissait les éléments suivant des lignes horizontales (de poids atomiques croissants) et de colonnes verticales (comportement chimique analogue).

Etudions rapidement la constitution de ce tableau du point de vue des propriétés chimiques, en observant que ce sont les électrons des couches les plus externes qui les gouvernent et qui retiendront notre attention.

VI - TABLEAU DE MENDELEEV.

Nous présenterons le tableau de Mendeleev d'une façon un peu différente. Nous distinguerons essentiellement dans chaque rangée, comprenant des atomes ayant une structure électronique analogue, deux séries d'éléments :

1) la série A : les atomes de cette série sont dits des "Métalloïdes" ;

2) la série B : les éléments du type B sont appelés des "Metaux".

Nous donnerons également dans ce tableau la composition des sous-couches s, p ou d de l'orbite externe.

I	A	$_1H$, $_3Li$, $_{11}Na$, $_{19}K$, $_{37}Rb$, $_{55}Cs$, $_{87}Fr$			nS_1	[↑]
	B	Cu, Ag, Au			nS_1	[↑]
II	A	$_4Be$, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra			nS_2	[↑↓]
	B	Zn, Cd, Hg			nS_2	[↑↓]
III	A	$_5B$, Al, Ga, In, Tl	np_1	[↑][ ][ ]	nS_2	[↑↓]
	B	Sc, Y, terres rares	$(n-1)d_1$	[↑][ ][ ][ ][ ]	nS_2	[↑↓]
IV	A	$_6C$, Si, Ge, Sn, Pb	np_2	[↑][↑][ ]	nS_2	[↑↓]
	B	Ti, Zr, Hf	$(n-1)d_2$	[↑][↑][ ][ ][ ]	nS_2	[↑↓]
V	A	$_7N$, P, As, Sb, Bi	np_3	[↑][↑][↑]	nS_2	[↑↓]
	B	V, Nb, Ta	$(n-1)d_3$	[↑][↑][↑][ ][ ]	nS_2	[↑↓]
VI	A	$_8O$, S, Se, Te, Po	np_4	[↑↓][↑][↑]	nS_2	[↑↓]
	B	Cr, Mo, W	$(n-1)d_4$	[↑][↑][↑][↑][ ]	nS_2	[↑↓]
VII	A	$_9F$, Cl, Br, I, At	np_5	[↑↓][↑↓][↑]	nS_2	[↑↓]
	B	Mn, Tc, Re	$(n-1)d_5$	[↑][↑][↑][↑][↑]	nS_2	[↑↓]
VIII	A	$_{10}He$, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn,	np_6	[↑↓][↑↓][↑↓]	nS_2	[↑↓]
	B	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	$(n-1)d_6$	[↑↓][↑][↑][↑][↑]	nS_2	[↑↓]

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

Table of Radioactive Isotopes

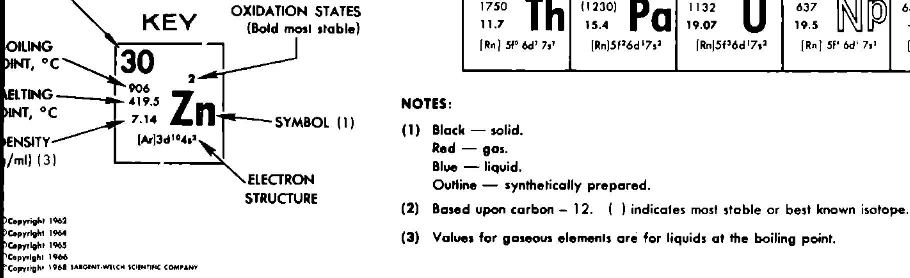
Ac 227(22y)β^-,α
Ag 110(24s)β^-,γ
111(7.5d)β^-,γ
Am 241(458y)α,γ,e^-
242(16.0h)β^-,K,α,γ
243(8000y)α,γ
As 76(26.7h)β^-,γ
77(39h)β^-,γ
At 210(8.3h)K,α,γ
211(7.2h),Kα,γ
Au 198(2.69d)β^-,γ
Ba 131(12d)K,γ
133(7.2y)K,γ,e^-
Bi 210(5d)β^-,α
Bk 245(4.9d)K,α,γ
249(314d)β^-,α,SF
Br 82(36h)β^- γ
C 14(5700y)β^-
Ca 41(8x10^4y)K
45(165d)β^-
47(4.5d)β^-,γ
Cd 115(43d)β^-,γ
Ce 141(32d)β^-,γ
143(33h)β^-,γ
144(285d)β^-,γ
Cf 246(35h)α,γ,SF
249(360y)α,γ,SF
251(800y)γ
Cl 36(3x10^5y)β^-
Cm 243(35y),α,γ
245(9300y),α,γ
247(10^7y)
Co 58(71d),K,β^+,γ
60(5.27y)β^-,γ
Cr 51(27d),K,γ
Cs 134(2.0y)β^-,γ
135(3x10^6y)β^-
137(30y)β^-,γ
Cu 64(12.8h)K,β^-,β^+,γ
Es 253(20d)α,γ,SF
254(1y)α,SF
Eu 154(16y)β^-,γ
155(1.8y)β^-,γ
Fe 55(2.6y)K
59(45d)β^-,γ
Fm 255(20h)α
Fr 223(22m)β^-,γ,α
Ga 72(14.1h),β^-,γ
Gd 153(236d)K,γ,e^-
159(18h)β^-,γ
Ge 71(11d)K
H 3(12.3y)β^-
Hf 181(45d)β^-,γ,e^-
Hg 197(65h)K,γ,e^-
203(47d)β^-,γ,e^-
Ho 166(27.3h)β^-,γ
I 129(10^7y)β^+,γ,e
131(8.05d)β^- γ
In 114(50d)γ
Ir 192(74.4d)β^-,γ
K 40(10^9y)β^+,K,γ
42(12.4h),β^-,γ
La 140(40.2h)β^-,γ
Lu 176(10^{10}y)β^-,K,γ
177(6.8d)β^-,γ
Md 256(90m)K,SF
Mo 99(67h)β^-,γ
Na 22(2.6y)β^+,K,γ
24(15h)β^-,γ
Nd 147(11.1d)β^-,γ
Ni 63(125y)β^-
59(8x10^4y),K
Np 237(2.2x10^6y)α,γ
239(2.33d)β^-,γ
Os 191(15d)β^-,γ,e^-
P 32(14.2d)β^-
Pa 231(34000y)α,γ
Pb 210(19.4y)β^-,γ,e^-
202(10^5y)L
Pd 103(17d)K,γ
Pm 147(2.6y)β^-
Po 210(138.4d)α,γ
209(103y)α,K,γ
Pr 143(13.8d)β^-
Pt 197(18h)β^-,γ
Pu 242(3.8 x 10^5y)α,SF
241(13y)β^-,α,γ
239(24300y)α,γ,SF
Ra 226(1620y)α,γ
Rb 86(18.6d)β^-,γ
Re 188(16.7h)β^-,γ
186(3.7d)β^-,γ
Rn 222(3.82d)α
Ru 103(40d)β^-,γ
97(2.9d),K,γ,e^-
S 35(88d)β^-
Sb 122(2.8d)β^-,K,β^+,γ
124(60d)β^-,γ
Sc 46(84d)β^-,γ
Se 75(120d)K,γ
Sm 153(47h)β^-,γ
145(340d)K,γ
Sn 113(119d)K,L,γ,e^-
Sr 90(28y)β^-
89(51d)β^-,γ
85(64d)K,γ
Ta 182(115d)β^-,γ
Tb 160(73d)$\beta^-$$\gamma$
Tc 99(2x10^5y)β^-
97(10^6y)K
Te 127(9.3h)β^-
Th 232(1.4x10^{10}y)α,γ,SF
228(1.91y)β^-
Tl 204(3.81y)β^-,K
Tm 170(134d)β^-,γ,e^-
U 238(4.5x10^9y)α,γ,SF
234(2.5x10^5y)α,γ,SF
235(7.1x10^8y)α,γ,SF
233(1.6x10^5y)α,γ
W 185(75d)β^-
Y 90(64h)β^-,e^-
Yb 175(4.2d)β^-,γ
169(31d)K,γ,e^-
Zn 65(245d)K,β^+,γ
Zr 95(65d)β^-,γ,e^-
93(9x10^5y)β^-,γ

Naturally occurring radioactive isotopes are indicated by a blue mass number. Half lives are in parentheses where s, m, h, d and y stand for seconds, minutes, hours, days and years respectively. The symbols describing the mode of decay and resulting radiation are defined as follows:

α	alpha particle	L	L-electron capture
β^-	beta particle	SF	spontaneous fission
β^+	positron	γ	gamma ray
K	K-electron capture	e^-	internal electron conversion

GROUP IA, IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA

Atomic number	Symbol	Oxidation states	Boiling point, °C	Melting point, °C	Density	Electron structure
1	H	1	−252.7	−259.2	0.071	$1s^1$
2	He		−268.9	−269.7	0.126	$1s^2$
3	Li	1	1330	180.5	0.53	$1s^2 2s^1$
4	Be	2	2770	1277	1.85	$1s^2 2s^2$
5	B	3	—	(2030)	2.34	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	±4,2	4830	3727	2.26	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	±3,5,4,2	−195.8	−210	0.81	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	−2	−183	−218.8	1.14	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	−1	−188.2	−219.6	1.505	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne		−246	−248.6	1.20	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	1	892	97.8	0.97	$[Ne]3s^1$
12	Mg	2	1107	650	1.7	$[Ne]3s^2$
13	Al	3	2450	660	2.70	$[Ne]3s^2 3p^1$
14	Si	4	2680	1410	2.33	$[Ne]3s^2 3p^2$
15	P	±3,5,4	280w	44.2w	1.82w	$[Ne]3s^2 3p^3$
16	S	±2,4,6	444.6	119.0	2.07	$[Ne]3s^2 3p^4$
17	Cl	±1,3,5,7	−34.7	−101.0	1.56	$[Ne]3s^2 3p^5$
18	Ar		−185.8	−189.4	1.40	$[Ne]3s^2 3p^6$
19	K	1	760	63.7	0.86	$[Ar]4s^1$
20	Ca	2	1440	838	1.55	$[Ar]4s^2$
21	Sc	3	2730	1539	3.0	$[Ar]3d^1 4s^2$
22	Ti	4,3	3260	1668	4.51	$[Ar]3d^2 4s^2$
23	V	5,4,3,2,	3450	1900	6.1	$[Ar]3d^3 4s^2$
24	Cr	6,3,2	2665	1875	7.19	$[Ar]3d^5 4s^1$
25	Mn	7,6,4,2,3	2150	1245	7.43	$[Ar]3d^5 4s^2$
26	Fe	2,3	3000	1536	7.86	$[Ar]3d^6 4s^2$
27	Co	2,3	2900	1495	8.9	$[Ar]3d^7 4s^2$
28	Ni	2,3	2730	1453	8.9	$[Ar]3d^8 4s^2$
29	Cu	2,1	2595	1083	8.96	$[Ar]3d^{10} 4s^1$
30	Zn	2	906	419.5	7.14	$[Ar]3d^{10} 4s^2$
31	Ga	3	2237	29.8	5.91	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
32	Ge	4	2830	937.4	5.32	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$
33	As	±3,5	613*	817	5.72	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$
34	Se	−2,4,6	685	217	4.79	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$
35	Br	±1,5	58	−7.2	3.12	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Kr		−152	−157.3	2.6	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
37	Rb	1	688	38.9	1.53	$[Kr]5s^1$
38	Sr	2	1380	768	2.6	$[Kr]5s^2$
39	Y	3	2927	1509	4.47	$[Kr]4d^1 5s^2$
40	Zr	4	3580	1852	6.49	$[Kr]4d^2 5s^2$
41	Nb	5,3	3300	2468	8.4	$[Kr]4d^4 5s^1$
42	Mo	6,5,4,3,2	5560	2610	10.2	$[Kr]4d^5 5s^1$
43	Tc	7	—	2140	11.5	$[Kr]4d^5 5s^2$
44	Ru	2,3,4,6,8	4900	2500	12.2	$[Kr]4d^7 5s^1$
45	Rh	2,3,4	4500	1966	12.4	$[Kr]4d^8 5s^1$
46	Pd	2,4	3980	1552	12.0	$[Kr]4d^{10} 5s^0$
47	Ag	1	2210	960.8	10.5	$[Kr]4d^{10} 5s^1$
48	Cd	2	765	320.9	8.65	$[Kr]4d^{10} 5s^2$
49	In	3	2000	156.2	7.31	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$
50	Sn	4,2	2270	231.9	7.30	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$
51	Sb	±3,5	1380	630.5	6.62	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$
52	Te	−2,4,6	989.8	449.5	6.24	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$
53	I	±1,5,7	183	113.7	4.94	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$
54	Xe		−108.0	−111.9	3.06	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
55	Cs	1	690	28.7	1.90	$[Xe]6s^1$
56	Ba	2	1640	714	3.5	$[Xe]6s^2$
57	La	3	3470	920	6.17	$[Xe]5d^1 6s^2$
72	Hf	4	5400	2222	13.1	$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$
73	Ta	5	5425	2996	16.6	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$
74	W	6,5,4,3,2	5930	3410	19.3	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$
75	Re	7,6,4,2,−1	5900	3180	21.0	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$
76	Os	2,3,4,6,8	5500	3000	22.6	$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$
77	Ir	2,3,4,6	5300	2454	22.5	$[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$
78	Pt	2,4	4530	1769	21.4	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$
79	Au	3,1	2970	1063	19.3	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
80	Hg	2,1	357	−38.4	13.6	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
81	Tl	3,1	1457	303	11.85	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
82	Pb	4,2	1725	327.4	11.4	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
83	Bi	3,5	1560	271.3	9.8	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
84	Po	2,4	—	254	(9.2)	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
85	At	±1,3,5,7	—	(302)	—	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
86	Rn		(−61.8)	(−71)	—	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
87	Fr	1	—	(27)	—	$[Rn]7s^1$
88	Ra	2	—	700	5.0	$[Rn]7s^2$
89	Ac	3	—	1050	—	$[Rn]6d^1 7s^2$
104						
58	Ce	3,4	3468	795	6.67	$[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$
59	Pr	3,4	3127	935	6.77	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$
60	Nd	3	3027	1024	7.00	$[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$
61	Pm	3	—	(1027)	—	$[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$
62	Sm	3,2	1900	1072	7.54	$[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$
63	Eu	3,2	1439	826	5.26	$[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$
64	Gd	3	3000	1312	7.89	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$
65	Tb	3,4	2800	1356	8.27	$[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$
66	Dy	3	2600	1407	8.54	$[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$
67	Ho	3	2600	1461	8.80	$[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$
68	Er	3	2900	1497	9.05	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$
69	Tm	3,2	1727	1545	9.33	$[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$
70	Yb	3,2	1427	824	6.98	$[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$
71	Lu	3	3327	1652	9.84	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$
90	Th	4	3850	1750	11.7	$[Rn]5f^0 6d^2 7s^2$
91	Pa	5,4	—	(1230)	15.4	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$
92	U	6,5,4,3	3818	1132	19.07	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
93	Np	6,5,4,3	—	637	19.5	$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$
94	Pu	6,5,4,3	3235	640	—	$[Rn]5f^6 6d^0 7s^2$
95	Am	6,5,4,3	—	—	11.7	$[Rn]5f^7 6d^0 7s^2$
96	Cm	3	—	—	—	$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$
97	Bk	4,3	—	—	—	$[Rn]5f^9 6d^0 7s^2$
98	Cf	3	—	—	—	$[Rn]5f^{10} 6d^0 7s^2$
99	Es	—	—	—	—	$[Rn]5f^{11} 6d^0 7s^2$
100	Fm	—	—	—	—	$[Rn]5f^{12} 6d^0 7s^2$
101	Md	—	—	—	—	$[Rn]5f^{13} 6d^0 7s^2$
102	No	—	—	—	—	$[Rn]5f^{14} 6d^0 7s^2$
103	Lw	—	—	—	—	$[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$



NOTES:

(1) Black — solid.
Red — gas.
Blue — liquid.
Outline — synthetically prepared.

(2) Based upon carbon – 12. ( ) indicates most stable or best known isotope.

(3) Values for gaseous elements are for liquids at the boiling point.

SIDE 1

SARGENT-WELCH

SARGENT-WELCH SCIENTIFIC COMPANY
4647 WEST FOSTER AVENUE, CHICAGO, ILLINOIS 60630
CHICAGO • CINCINNATI • CLEVELAND • DETROIT • DALLAS • DENVER
BIRMINGHAM • SPRINGFIELD, N. J. • ANAHEIM, CALIF. • TORONTO, CANADA

TABLE OF PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS

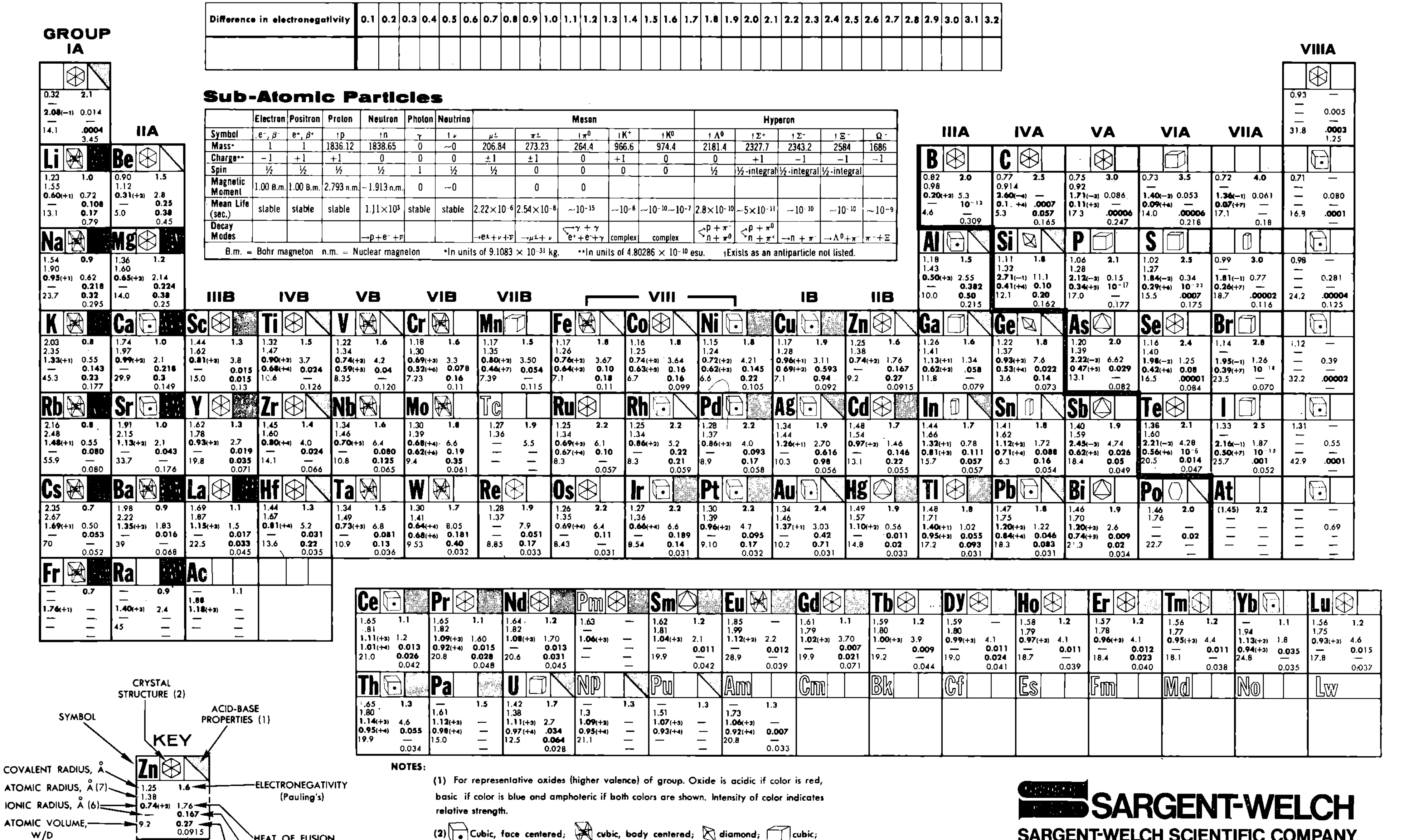
Percent Ionic Character of a Single Chemical Bond

Difference in electronegativity	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2

Sub-Atomic Particles

	Electron	Positron	Proton	Neutron	Photon	Neutrino	Meson					Hyperon				
Symbol	e^-, β^-	e^+, β^+	†p	†n	γ	†ν	$\mu^\pm$	$\pi^\pm$	†π^0	†K^+	†K^0	†Λ^0	†Σ^+	†Σ^-	†Ξ^-	Ω^-
Mass*	1	1	1836.12	1838.65	0	~0	206.84	273.23	264.4	966.6	974.4	2181.4	2327.7	2343.2	2584	1686
Charge**	−1	+1	+1	0	0	0	±1	±1	0	+1	0	0	+1	−1	−1	−1
Spin	½	½	½	½	1	½	½	0	0	0	0	½	½-integral	½-integral	½-integral	
Magnetic Moment	1.00 B.m.	1.00 B.m.	2.793 n.m.	−1.913 n.m.	0	~0		0	0							
Mean Life (sec.)	stable	stable	stable	1.11×10^3	stable	stable	2.22×10^{-6}	2.54×10^{-8}	$\sim10^{-15}$	$\sim10^{-8}$	$\sim10^{-10}$–10^{-7}	2.8×10^{-10}	$\sim5\times10^{-11}$	$\sim10^{-10}$	$\sim10^{-10}$	$\sim10^{-9}$
Decay Modes				$\to p+e^-+\bar{\nu}$			$\to e^\pm+\nu+\bar{\nu}$	$\to\mu^\pm+\nu$	$\to\gamma+\gamma$; $e^++e^-+\gamma$	complex	complex	$\to p+\pi^-$; $n+\pi^0$	$\to p+\pi^0$; $n+\pi^+$	$\to n+\pi^-$	$\to\Lambda^0+\pi^-$	$\pi^-+\Xi$

B.m. = Bohr magneton n.m. = Nuclear magneton *In units of 9.1083×10^{-31} kg. **In units of 4.80286×10^{-10} esu. †Exists as an antiparticle not listed.



KEY

Zn

SYMBOL

CRYSTAL STRUCTURE (2)

ACID-BASE PROPERTIES (1)

COVALENT RADIUS, Å — 1.25

ATOMIC RADIUS, Å (7) — 1.38

IONIC RADIUS, Å (6) — 0.74(+2)

ATOMIC VOLUME, W/D — 9.2

ELECTRONEGATIVITY (Pauling's) — 1.6

HEAT OF FUSION (k-cal/g-atom) — 1.76

ELECTRICAL CONDUCTANCE (5) (microhms)$^{-1}$ — 0.167

SPECIFIC HEAT (cal/g/°c) — 0.0915

THERMAL CONDUCTANCE (cal/cm²/cm/°c/sec) (3) — 0.27

NOTES:

(1) For representative oxides (higher valence) of group. Oxide is acidic if color is red, basic if color is blue and amphoteric if both colors are shown. Intensity of color indicates relative strength.

(2) Cubic, face centered; cubic, body centered; diamond; cubic; hexagonal; rhombohedral; tetragonal; orthorhombic; monoclinic.

(3) At room temperature. (4) At boiling point. (5) From 0° to 20°C.

(6) Ionic (crystal) radii for coordination number 6.

(7) Metallic radii for coordination number of 12.

Catalog Number S-18806 SIDE 2

SARGENT-WELCH

SARGENT-WELCH SCIENTIFIC COMPANY

4647 WEST FOSTER AVENUE, CHICAGO, ILLINOIS 60630

CHICAGO • CINCINNATI • CLEVELAND • DETROIT • DALLAS • DENVER

BIRMINGHAM • SPRINGFIELD, N. J. • ANAHEIM, CALIF. • TORONTO, CANADA

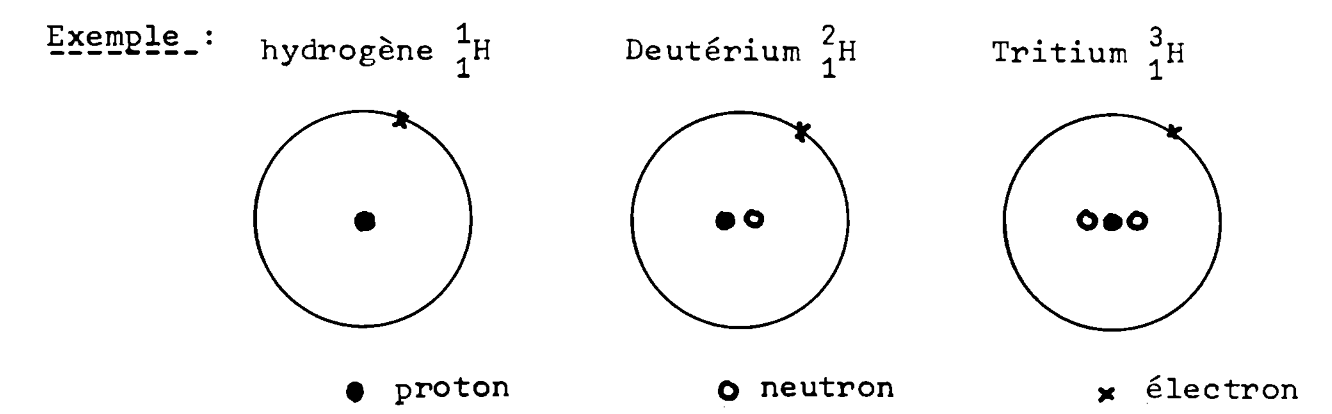
VII - LES ISOTOPES

Ce sont des atomes qui ne diffèrent entre eux que par le nombre de neutrons de leur noyau.

Il en résulte qu'ils ont :

- le même numéro atomique Z
- le même nombre d'électrons et protons
- les mêmes propriétés chimiques
- Ils diffèrent par leur masse, et leurs propriétés physiques.

Exemple : hydrogène $^{1}_{1}H$ Deutérium $^{2}_{1}H$ Tritium $^{3}_{1}H$



● proton ○ neutron × électron

1) Isotopes stables :

Ce sont des atomes qui conservent leur masse et leur charge au cours du temps, à l'opposé des éléments instables qui émettent un rayonnement radioactif et de se fait se détruisent avec une vitesse qui leur est propre.

2) Isotopes radioactifs naturels ;

La découverte d'isotopes radioactifs résulte d'une observation fortuite, faite en 1893 par Becquerel. Il remarque que des sels d'uranium émettent un rayonnement capable de traverser du papier noir et d'impressionner une plaque photographique. L'intensité de ce rayonnement est indépendante de la température et de la pression, mais est proportionnelle à la concentration en atomes radioactifs.

Ce rayonnement peut être décomposé en 3 formes de rayonnement par un champ magnétique. Ainsi l'uranium 235 (radium, cobalt) émet un rayonnement pouvant être décomposé en 3 parties α, β, γ.

a) le rayonnement γ n'est pas dévié par un champ magnétique, il est de nature électromagnétique, comme la lumière, mais de très courte longueur d'onde $0{,}005 < \lambda < 0{,}25$ Å (1 Å = 10^{-8} cm)

b) le rayonnement β c'est en fait des électrons, ainsi l'isotope 239 de l'uranium se transmute par émission de rayonnement β et donne le Neptunium.

$$^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}N_p + \beta$$

c) le rayonnement α : ce sont des particules matérielles portant des charges positives et identifiées comme étant des noyaux d'hélium $^{4}_{2}He^{++}$

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{222}_{86}Rn$$

3) Radioactivité artificielle :

Le bombardement de certains éléments naturels par des particules déjà décrites est capable de provoquer une radioactivité induite chez des atomes nullement radioactifs à l'origine.

Ainsi le bombardement du Bore par des particules α

$$^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{13}_{7}N^{*} + {}^{1}_{0}n$$

$$^{13}_{7}N^{*} \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{1}e$$

4) Application de la radioactivité :

Les applications de la radioactivité artificielle sont d'ores et déjà considérables, aussi bien dans le domaine médical, scientifique et thérapeutique, que dans les laboratoires industriels ou universitaires: dosages radioactifs, mécanismes de réactions complexes, répartition des éléments dans l'organisme, applications locales internes dans le traitement contre le cancer, production d'énergie etc...

5) Danger des réactions :

Les radiations ne réagissent pas d'une manière immédiate, l'organisme totalise l'effet incidieux des radiations. Ces effets sont actifs sur les cellules en reproduction en particulier.

Le meilleurs moyen de protection est l'éloignement des corps radioactifs. En effet le danger est en raison inverse du carré de la distance.

Signalons que 1 mg de Radium dans une aiguille de platine correspond à 8,3 roentgen à 1 cm ; or la dose mortelle est de l'ordre de 0,3 r. par semaine. Par injection, la dose mortelle est de l'ordre de 0,5 à 1 mg.

Définition du Roentgen : Dose de rayon X qui ioniserait de l'air, dans les conditions normales de température et de pression, de manière à engendrer une charge de 1 UES.CGS par cm3 d'air, ou à libérer 87,7 ergs par gramme d'air.

B - VALENCE ET LIAISONS CHIMIQUES

Introduction

Nous avons vu que l'atome correspond à la particule limite indestructible chimiquement.

La molécule est constituée par un assemblage cohérent d'atomes liés entre eux par des forces diverses et ayant des propriétés chimiques parfaitement définies.

Nous nous intéresserons à la façon dont sont liés les divers atomes de la molécules. Ces liaisons sont appelées VALENCE (du latin Valentia = valeur, capacité). Elles peuvent être simples ou multiples et de types très différents, leur nature même est sujette à caution et les théories à leur sujet ont considérablement évoluées ces dernières années.

I - LES THEORIES CLASSIQUES.

Elles sont au nombre de deux :

- l'électrovalence ou théorie de Kossel-Magnus
- la covalence ou théorie de Lewis-Langmuir

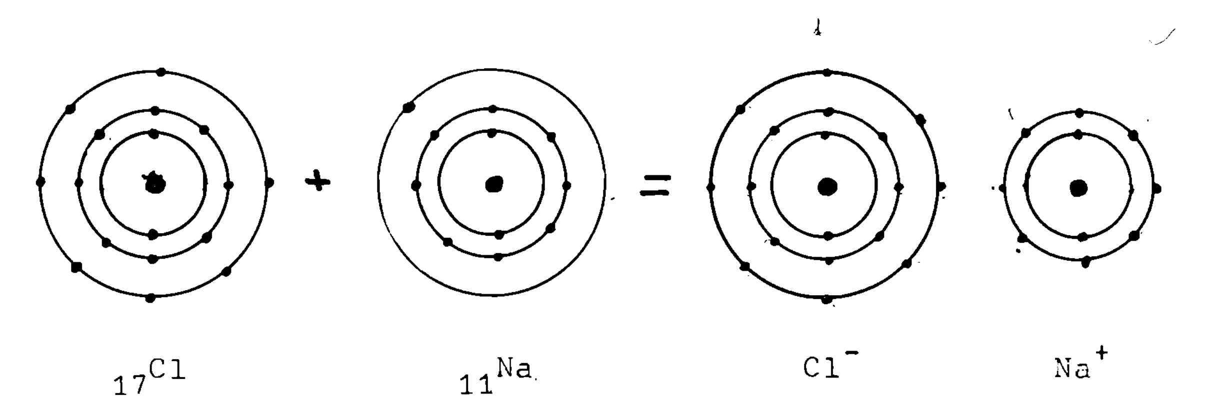
1°) L'électrovalence :

Kossel revient sur le fait que lors de la transformation d'un atome en ion simple par perte ou acquisition d'électron, la structure tend fréquemment vers celle d'un gaz rare dont la couche électronique extérieure est saturée en électrons dont la stabilité est très grande.

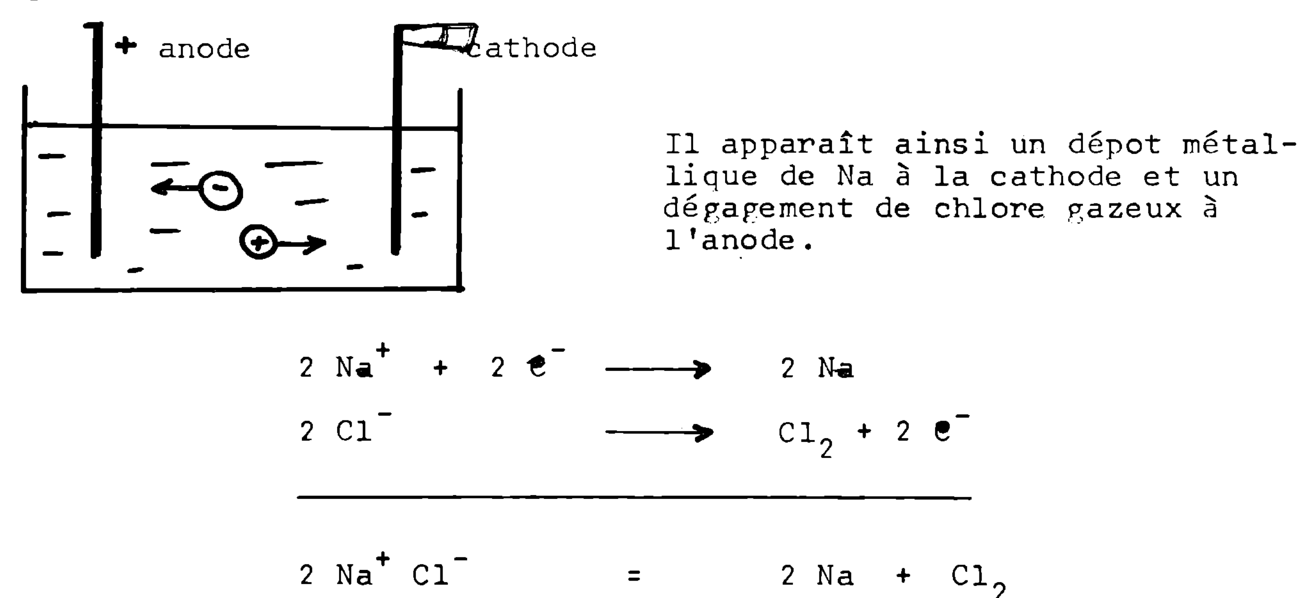
Un composé ionique est donc constitué par des atomes ou des groupes d'atomes porteurs de charges opposées qui s'attirent pour former un édifice cristallin. Ces forces d'attraction sont du type coulombienne

$$f = - k \frac{e\ e'}{r^2}$$

Donc au sens de Kossel les molécules seraient formées d'ions chargés positivement ou négativement, et maintenus par des forces de nature électrique



Si nous rompons ces forces, par exemple en dissolvant le cristal dans un liquide de conductibilité électrique élevée, et en effectuant l'électrolyse (on entend par là qu'on trempe dansle milieu 2 électrodes aux bornes desquelles on place une différence de potentiel V). Il y aura destruction de la molécule ionique et dans le milieu (aqueux généralement) nous aurons des ions libres qui se déplaceront suivant la charge qu'ils portent, positive vers la cathode, négative vers l'anode.



Il apparaît ainsi un dépot métallique de Na à la cathode et un dégagement de chlore gazeux à l'anode.

$$2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na$$

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

$$2\,Na^+\,Cl^- = 2\,Na + Cl_2$$

Les premières difficultés surgirent lorsqu'il fallut interpréter la valence ionique de certaines molécules non électrolysables par exemple :

BCl_3, CCl_4, CH_4, VF_5, etc...

Kossel admet l'existence des ions tels que :

B^{3+}, C^{4+}, C^{4-}, V^{5+}

Ainsi dans cette généralisation on voit apparaître des atomes ayant plusieurs valences soit positives soit négatives.

2°) Covalence ou théorie de Lewis-Langmuir :

Les insuffisances de la théorie de Kossel et en particulier son inaptitude à expliquer des liaisons non ioniques reçurent sur ce dernier point leur remède en 1916 grâce à la théorie de Lewis dont les idées furent ensuite développées par Langmuir et Sidgwick.

Lewis place encore la cause de l'affinité dans la tendance des électrons superficiels à se redistribuer entre les atomes pour former des arrangements plus stables tels qu'on les observe dans les gaz rares. Mais il admet - et c'est ceci qui est nouveau - que les liaisons interatomiques résultent de la mise en commun ou de la cession d'électrons entre les atomes lors de la constitution autour d'eux d'une couche périphérique analogue à celle des gaz rares.

Plusieurs types de liaisons doivent alors être considérés.

- 1) - liaison de covalence par doublet :

Un électron appartenant à chaque atome est mis en commun pour former un doublet. C'est ce doublet qui constitue l'UNITE DE VALENCE, ce qu'on représente par un trait.

Exemples :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \; + \; {}^{\times}\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\,\overset{\times}{\times} \longrightarrow \; :\ddot{\underset{..}{Cl}}\,\overset{\times}{\cdot}\,\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\,\overset{\times}{\times}$$

$$\times\overset{\times}{\underset{\times}{C}}\times \; + \; 4\;\cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow \begin{matrix} & :\ddot{Cl}: & \\ :\ddot{\underset{..}{Cl}}\,\overset{\cdot}{\times} & C & \overset{\times}{\cdot}\,\ddot{\underset{..}{Cl}}: \\ & :\underset{..}{Cl}: & \end{matrix} = \begin{matrix} & Cl & \\ & | & \\ Cl - & C & - Cl \\ & | & \\ & Cl & \end{matrix}$$

D'après notre définition, l'atome de carbone est quadrivalent puisque 4 de ses électrons périphériques participent à 4 doublets établis avec des atomes de chlore différents.

Il existe également des liaisons multiples. C'est le cas de la liaison éthylénique :

$$\begin{matrix} H\,\overset{\cdot}{\times} & & & \cdot\, H \\ & C\,\overset{\times}{\underset{\times}{\bullet}}\,\overset{\bullet}{\bullet}\,C & & \\ H\,\overset{\times}{\cdot} & & & \cdot\, H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H & & & & H \\ & \diagdown C & = & C \diagup & \\ H & \diagup & & \diagdown & H \end{matrix}$$

Au-delà du C dans la classification de Mendeleev, en allant vers le Fluor, le nombre d'électrons manquant pour former l'octet va en diminuant. Il reste donc des doublets libres non utilisés dans la liaison.

Exemples :

H :N: H (avec H en haut et en bas) H :Ö: H :F: H

H–N–H (avec H en haut et en bas) H–O–H |F–H

Quand la répartition des électrons de liaison entre les deux atomes est symétrique, la liaison ne présente pas de MOMENT électrique ; elle est dite HOMOPOLAIRE. C'est le cas général d'une liaison covalente.

- 2) - liaison semi-polaire :

Dans la mise en commun de deux électrons chargés d'assurer la liaison de covalence, les deux atomes intéressés intervenaient jusqu'ici pour une même part. Nous allons étudier maintenant la possibilité d'une contribution unilatérale d'un seul atome quant à la founiture des électrons.

L'atome fournissant les deux électrons de valence est appelé donneur et celui qui les accepte dans sa couche électronique accepteur. Il est évident que la liaison ne sera plus symétrique du point de vue électrique, qu'il y aura un moment dipolaire certain d'où le nom de valence semi-polaire.

$$D \longrightarrow A$$

L'unité de valence étant prise ici égale au nombre de doublets cédés par un des atomes.

R :N: (R en haut et en bas) + :Ö: ⟶ R :N: :Ö: (R en haut et en bas)

que l'on notera

$$R-\underset{R}{\overset{R}{N}} \rightarrow O$$

et non pas comme on le voit encore écrit quelquefois :

$$R_3N=O$$

Exemple 2

$$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N{:}BF_3$$

$$= \quad H_3N \rightarrow BF_3$$

Exemple 3

$$BF_3 + [:F:]^- \longrightarrow [F_3B \leftarrow F]^-$$

trifluorure de bore

Dans les exemples 2 et 3 nous voyons le bore jouer le rôle d'accepteur.

De nombreux autres exemples pourraient être donnés, nous nous bornerons à ceux-ci.

3°) Polyvalence - degré d'oxydation :

Le nombre des électrons engagés par un élément dans une combinaison donnée peut parfois être variable : l'élément sera dans ce cas polyvalent. Ainsi, des éléments comme le fer, peuvent figurer soit sous forme divalente, soit trivalente (fer ferreux et fer ferrique). La constitution électronique de ces éléments rend parfaitement compte de ces possibilités. En considérant, par exemple

le cas de l'atome de manganèse, on constate que l'atmosphère électronique est composé de la manière suivante : Z = 25

$1s_2\ 2s_2\ 2p_6\ 3s_2\ 3p_6\ 4s_2\ 3d_5$

Ainsi en dehors des deux électrons $4s_2$ périphériques, cinq autres électrons $3d_5$ sont proches de l'orbite "chimique" et énergétiquement voisins de $4s_2$; d'après ce que nous avons dit précédemment, ils peuvent intérvenir dans les liaisons inter-atomiques. Ainsi l'on connaît des composés tels que :

- le chlorure manganeux : $MnCl_2 \longrightarrow Mn^{++}$
- l'oxyde $Mn_2O_3 \longrightarrow Mn^{3+}$
- l'oxyde $MnO_2 \longrightarrow Mn^{4+}$
- les hypomanganates $MnO_4Na_3 \longrightarrow Mn^{5+}$
- les manganates $MnO_4Na_2 \longrightarrow Mn^{6+}$
- les permanganates $MnO_4K \longrightarrow Mn^{7+}$

Degré d'oxydation : le passage par exemple du fer ferreux divalent en fer ferrique trivalent correspond chimiquement à une oxydation. D'une façon générale, nous pouvons définir l'oxydation *par une perte d'un électron, et l'opération inverse, la réduction par le gain d'un électron.*

Une oxydation peut, d'autre part, se faire par degré. L'atome de fer neutre s'oxyde d'abord en ion ferreux (degré d'oxydation minimum) puis en fer ferrique (degré d'oxydation maximum).

$$Fe - 2e \longrightarrow Fe^{++}$$

$$Fe^{++} - e \longrightarrow Fe^{+++}$$

Les équilibres inverses correspondent à une réduction.

4°) Liaison hydrogène :

Il existe également un type de liaison inter-moléculaire particulier aux molécules possédant un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (fluor, oxygène, azote). Cet atome d'hydrogène peut servir de pont entre la molécule à laquelle il appartient et une autre molécule présentant elle-même un atome fortement électronégatif. Il en résulte une association moléculaire qui modifie les propriétés de l'espèce.

<u>Exemple</u> : association des acides organiques :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\cdots\cdots H-O \searrow \\ \searrow O-H\cdots\cdots O \nearrow\end{matrix}C-R$$

Un cas particulier d'association par pont hydrogène entre deux groupements atomiques d'une même molécule conduit à la forme d'un pseudo-cycle : c'est le phénomène de "chélation".

<u>Exemple</u> : l'aldehyde salicylique :

Cette liaison de faible énergie de dissociation 5 Kcal/mole est cependant très importante particulièrement dans le cas des protéines.

5°) <u>Liaisons coordinatives</u> :

Il existe surtout en chimie minérale un grand nombre de molécules qu'il est impossible de représenter par les seules liaisons électrovalentes et covalentes classiques : ainsi le ferrocyanure de potassium se comporte en solution aqueuse comme un mélange d'ion

$Fe(CN)_6^{----}$ et K^+.

L'ion $Fe(CN)_6^{----}$ doit être considéré comme une espèce chimique définie dans laquelle les propriétés du Fer et du cyanure sont masquées.

De tels composés sont appelés complexes parfaits. Werner a proposé une théorie générale qui permet d'expliquer la formation de ces complexes. Ainsi le fer serait lié à 6 atomes de C≡N par 2 liaisons covalentes et 4 liaisons secondaires ou complexes.

$$\left[\begin{matrix} N\equiv C \searrow \\ N\equiv C \rightarrow \\ N\equiv C \nearrow \\ N\equiv C \nearrow \end{matrix} Fe \begin{matrix} \diagup C\equiv N \\ \diagdown C\equiv N \end{matrix}\right]^{----} + 4\,K^+$$

En fait, on admet aujourd'hui que l'élément central du complexe fait intervenir des orbites intérieures à sa couche de valence normale, pour accepter les électrons qui assurent la formation des liaisons complexes (du type liaison semi-polaire).

On appelle indice de coordination ou coordinance, le nombre total des liaisons issues de l'atome central. Ce nombre est de 6 dans le cas particulier du fer, du cobalt ou du chrome.

II - LES THEORIES MODERNES.

1°) Théorie des orbitales atomiques :

Elles sont la conséquence de l'évolution de la conception des orbites de Bohr, constituées par des trajectoires d'électrons et des orbitales de Shrödinger qui correspondent à des courbes de probabilité de présence des électrons dans un certain domaine. Shrödinger a précisé sa conception et a donné des règles pour obtenir l'équation des ondes et la façon de la résoudre. Il ressort que la description qu'une liaison chimique est essentiellement la solution d'une équation différentielle déterminée.

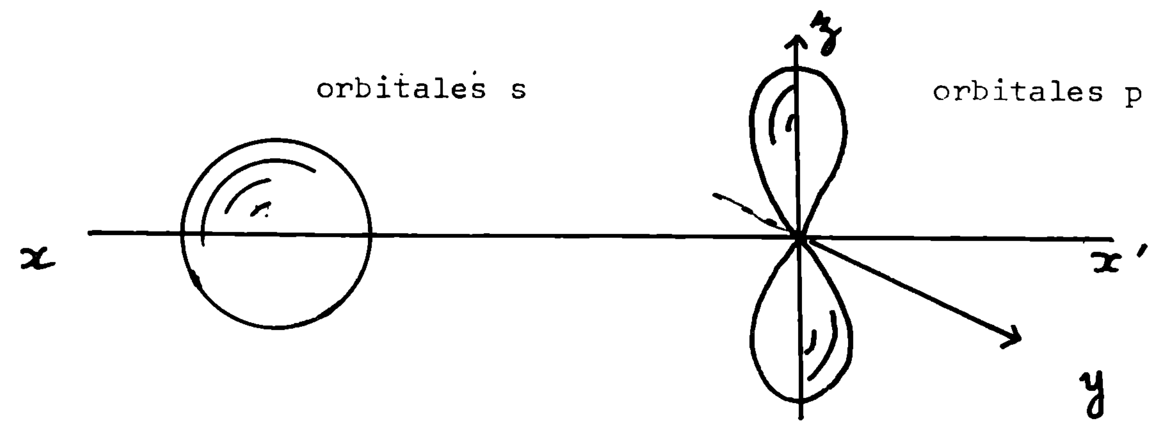
La probabilité de présence des électrons se présente essentiellement sous 3 formes :

a) les orbitales de symétrie sphérique sont les orbitales s.

b) d'autres orbitales sont de révolution, ce sont les orbitales p dirigées selon les directions x, y, z en faisant un angle droit les unes avec les autres.

c) enfin, les orbitales du type d, plus compliquées.

Notons simplement qu'il existe 5 types d'orbitales d:



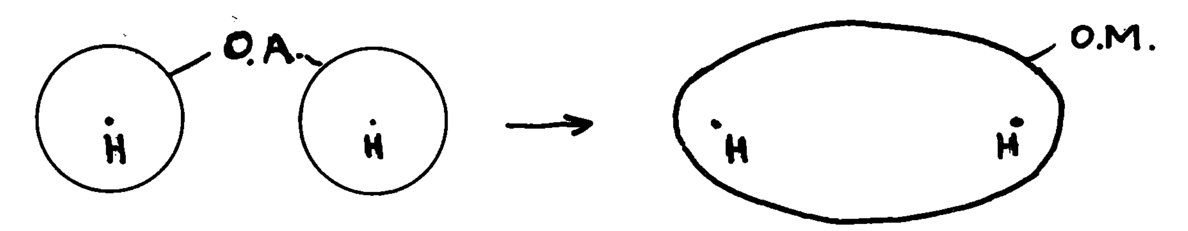
2°) Les orbitales moléculaires :

Ce sont de nouvelles courbes de probabilité de la présence des électrons dans la liaison chimique, où le domaine moléculaire orbital deviendrait égal à la somme de deux domaines orbitaux atomiques.

Ainsi une liaison atomique se créée par recouvrement maximal des orbitales atomiques (O.A.) de deux électrons célibataires, la fusion de ces deux O.A. entraîne la formation d'une orbitale moléculaire (O.M.) qui entoure les deux noyaux des deux atomes liés, la probabilité de présence du doublet électronique de liaison est particulièrement grande entre les deux noyaux.

1er exemple : structure de l'hydrogène H_2

Dans le cas de l'hydrogène, nous avons pour chaque atome 1 électron célibataire dont la probabilité de présence est sur une orbitale du type s, de symétrie sphérique ; le recouvrement de deux orbitales de ce type conduit à une O.M. de symétrie de révolution autour de l'axe des 2 noyaux, la liaison atomique simple ainsi réalisée est une liaison s.



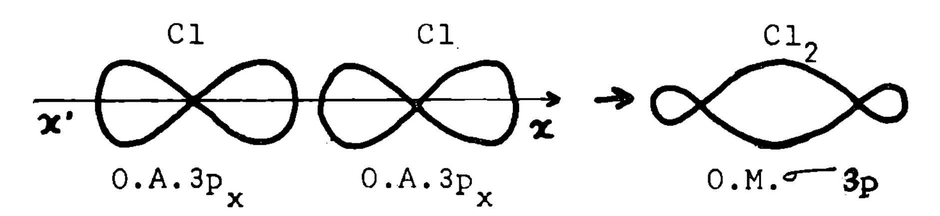
2e exemple : structure de la molécule de chlore Cl_2

La configuration électronique de la couche externe des atomes d'halogènes est :

$$ns_2 \ np_5 = ns_2, np_z^2, np_y^2, np_x$$

donc deux orbitales np sont saturées, la 3e np_x ne contient qu'un électron. C'est cet électron qui entre dans une liaison atomique.

La formation d'une molécule de chlore se réalise par rapprochement de deux atomes orientés de telle sorte que les axes xx' des orbitales $3p_x$ soient en coïncidence.



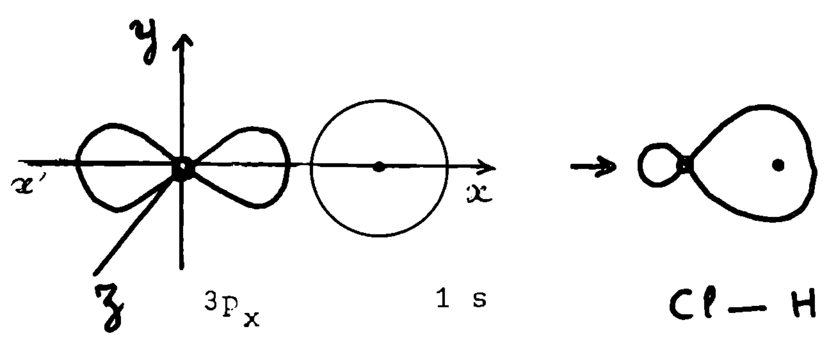
Cette liaison atomique est du type σp

3e exemple : structure de la molécule d'acide chlorhydrique HCl

H ⟶ $1s_1$

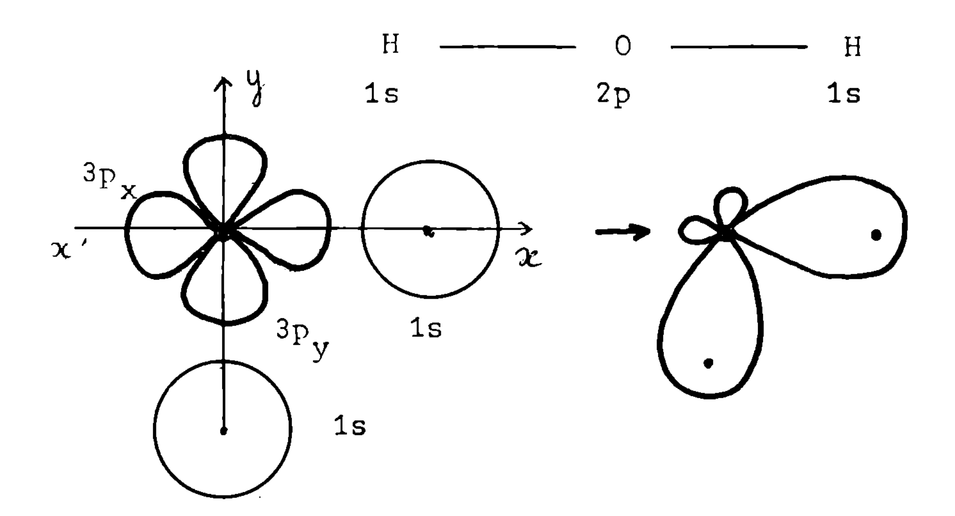
Cl ⟶ $ns_2 \ np_z^2 \ np_y^2 \ np_x$

donc 1 électron célibataire pour l'H
et 1 électron célibataire pour Cl dans l'orbitale p_x



D'après ce qui précède nous voyons que l'axe d'une orbitale moléculaire a une orientation bien déterminée dans la molécule. Par suite, les droites qui joignent les noyaux des atomes liés dont entre elles dans angles "Angles valenciels" dont la valeur peut être en principe prévue puisque l'on connaît les directions des axes des orbitales atomiques.

4e exemple : structure de l'eau :



Les orbitales s et p se combinent pour donner de nouvelles orbitales moléculaires de l'eau. On pourrait s'attendre à un angle de 90° ; l'expérience montre que l'angle valenciel est de 104,30°. On peut alors penser que les liaisons OH sont polarisées. La charge positive se situant plutôt du côté du noyau H, ce qui ouvre l'angle valenciel.

5e exemple : structure du méthane :

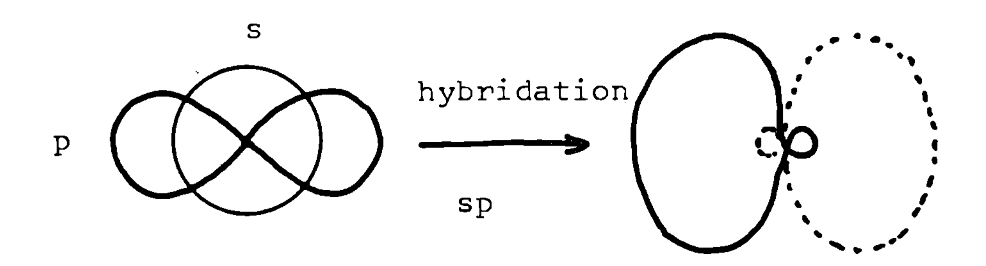
C structure électronique $2s_2$ $2p_2$ | ↑ | ↑ | | ↑↓ |

H structure électronique $1s_1$ | ↑ |

Le carbone dans le méthane se trouve sous une forme exitée, la structure électronique est alors la suivante :



Ainsi, par couplage des orbitales atomiques de l'H et du C il semblerait que l'on doive obtenir 3 liaisons d'une espèce et 1 liaison d'une autre espèce ; celà ne correspond pas à l'expérience. On sait en effet que les 4 liaisons sont semblables. Il faut remplacer les 4 orbitales originales (1s et 3p) du carbone par 4 orbitales nouvelles issues de la combinaison linéaire de s et de p. Nous obtenons ainsi des orbitales "hybrides". Ces orbitales hybrides couplées avec les orbitales des 4 hydrogènes donnent les orbitales moléculaires.



Ainsi les 4 orbitales hybrides du carbone sont dirigées vers le sommet d'un tétraèdre ; on les appelle des orbitales hybrides tétracovalentes ou hybridation tétraédrique (sp_3). Outre les hybrides tétraédriques, notons qu'il existe d'autres modes d'hybridation des orbitales du carbone.

3°) Liaisons doubles :

NOus savons que dans de telles liaisons il y a 4 électrons qui y participent. Prenons l'exemple de l'éthylène : C_2H_4 correspondant à une hybridation trigonale sp_2

Il y a lieu de séparer les électrons en 2 groupes :

- les deux électrons du premier groupe occupent une orbitale moléculaire dont les distributions ont une symétrie de révolution autour de l'axe joignant les noyaux. (fig C)

- les deux autres électrons occupent une orbitale moléculaire de forme différente, formée de deux lobes : l'un au dessus de l'autre, dont le couplage pour les deux atomes de carbone est représenté par le schéma suivant :

Figure A

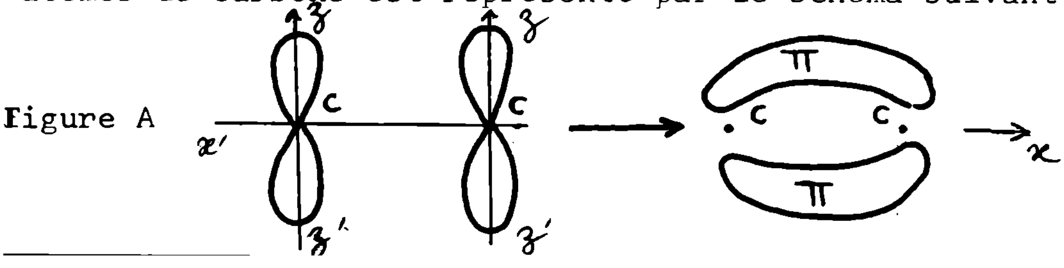
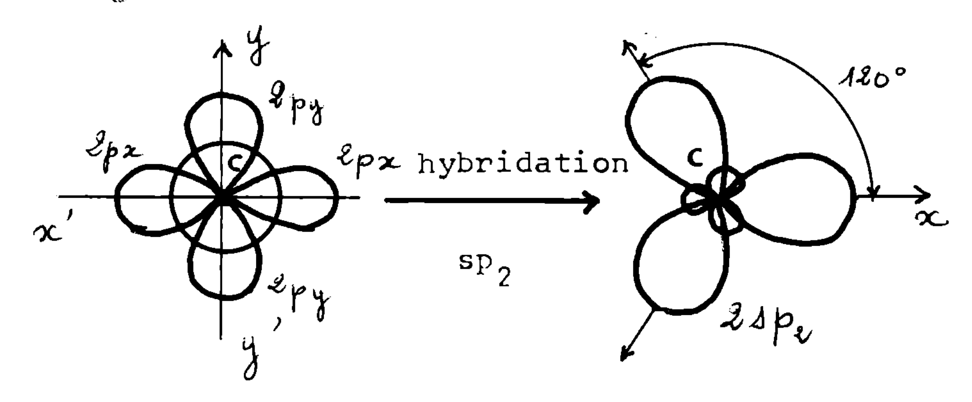


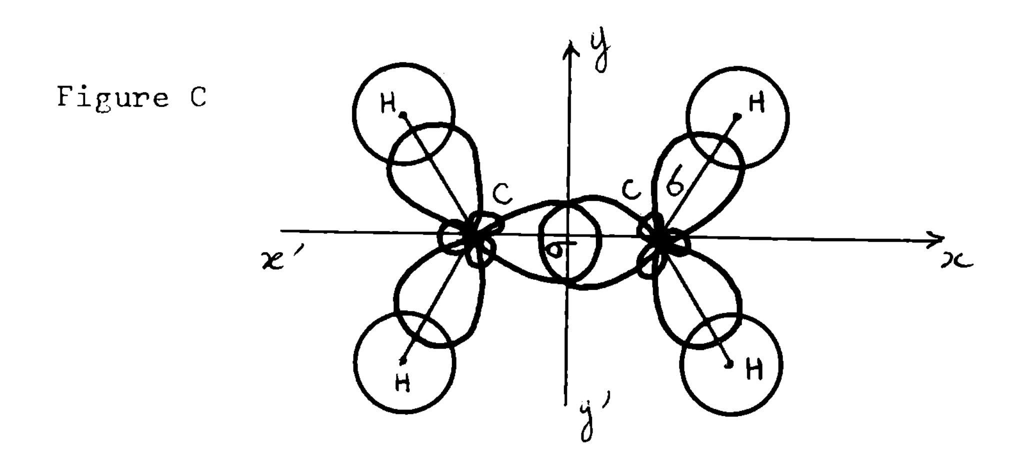
Figure B





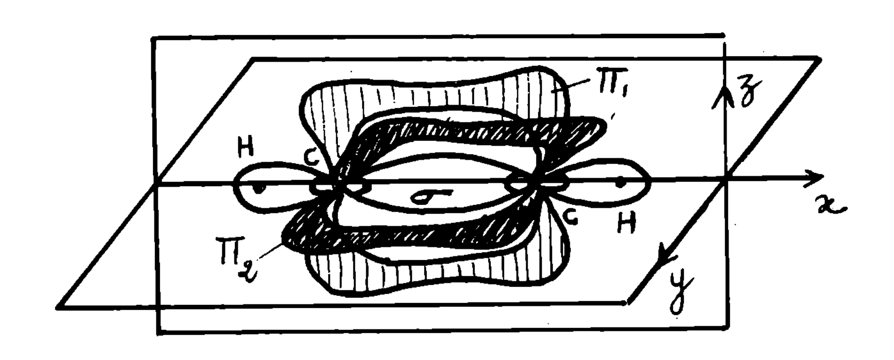
Ces électrons participant à ce type de liaison sont appelés électrons Π alors que les électrons du premier groupe sont du type σ

Figure C



4°) Liaison acétylénique :

Elle correspond à une hybridation digonale sp ; elle n'affecte que les O.A. 2s et $2p_x$ qui sont remplacées par deux orbitales hybrides d'axe xx'



Les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ ne sont pas touchées par l'hybridation ; elles contiennent chacune un électron π non apparié.

La triple liaison acétylénique est constituée par une liaison σ et de deux liaisons π orthogonales entre elles, provenant du recouvrement latéral des O.A. non hybridées $2p_z$ et $2p_y$.

C - ELEMENTS DE STEREOCHIMIE.

GENERALITES.

Nous avons étudié dans les paragraphes précédents la manière dont s'établit une liaison entre deux ou plusieurs atomes pour former des molécules. Nous ne nous sommes jamais préoccupés de la forme, de l'architecture en quelque sorte de ces molécules.

Il existe deux paramètres qui conditionnent principalement les règles de construction des molécules. Citons :

1) la longueur des liaisons interatomiques,

2) la valeur des angles entre les liaisons.

Fort heureusement ces longueurs et ces angles ne varient pas dans des séries de dérivés présentant des analogies de structure. Par conséquent, lorsqu'on aura déterminé la longueur des liaisons et les angles formés entre celles-ci pour une molécule type d'une série (par exemple le méthane) nous saurons ensuite de quelle manière est structurée toute la série (par exemple les alcanes).

I - LONGUEURS DES LIAISONS.

Nous donnons dans le tableau suivant la longueur des liaisons pour les principales fonctions de la chimie organique. Remarquons qu'il n'existe pratiquement pas de variation de la longueur d'une liaison donnée car l'énergie requise pour augmenter ou diminuer la distance interatomique est très élevée.

types de liaisons			longueurs de la liaison en Angströms A = 10^{-8} cm		
C — H	Alcanes	1,07	C ≡ N	Nitriles	1,16
C — C	Alcanes	1,54	C — S	Sulfures	1,81
C = C	Alcènes	1,35	C — Cl	Chloroalcanes	1,76
C ≡ C	Alcynes	1,20	C — Br	Bromoalcanes	1,94
C ⋯ C	Benzène	1,39	C — I	Iodoalcanes	2,14
C — O	Alcool	1,43	O — H	Alcool	0,96
C = O	Cétones	1,22	S — H	Thiol	1,34
C — N	Amines	1,47	N — H	Amines	1,00
C = N	Oximes	1,29			

II - ANGLES DE VALENCE.

Si les écarts pour les longueurs de liaisons de même type sont rares, par contre les écarts pour les angles de liaisons peuvent être notables.

En effet, de petites variations, par rapport à une valeur angulaire considérée comme la valeur normale, sont fréquentes. Ainsi, une déformation d'un angle donné d'une valeur inférieure à 10° demande peu d'énergie. Par contre, un écart important de l'angle valenciel considéré requiert une énergie importante. Une déformation importante de l'angle de liaison se traduit par une réactivité chimique anormale, mais peu de systèmes présentent ce caractère.

C'est le cas par exemple du cyclopropane. En effet les alcanes pour lesquels l'angle de liaison C - C - C est de 112° sont très peu réactifs alors que dans le cas du cyclopropane pour lequel l'angle est de 60° est beaucoup plus réactif.

Notons de plus que la déformation géométrique d'une molécule se répartira sur l'ensemble des angles intervenant dans la géométrie de la molécule.

TABLEAU DES ANGLES

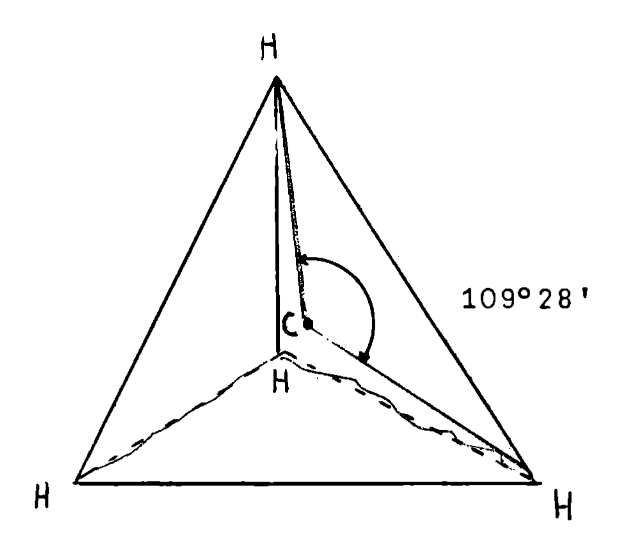
C - C - C	$CH_3CH_2CH_3$	112°	H - C - H	$CH_2 = CH_2$	116°
H - C - H	CH_2O	120°	H - C = C	$CH_2 = CH_2$	122°
H - C = O	CH_2O	120°	C = C - H	C_6H_6	120°
C - O - H	CH_3OH	105°	C - C = O	CH_3CONH_2	129°
O - N - O	CH_3NO_2	127°	C - N - H	CH_3CONH_2	107°
C - S - H	CH_3SH	100°	N - C = O	CH_3CONH_2	122°
C ≡ C - H	HC ≡ C - H	180°	C - C - N	CH_3CONH_2	109°
O - C = O	HCO_2H	122°	C - O - C	CH_3-O-CH_3	111°
Cl - C = O	CH_3COCl	123°	C - C - H	cyclopropane (C_3H_6)	116°
C - C - Cl	CH_3COCl	105°	H - C - H	cyclopropane (C_3H_6)	118°
			C - C = O	CH_3OCH_3	120°

III - REPRESENTATION STERIQUE.

Nous allons considérer avec un peu plus d'attention le cas des molécules contenant un ou plusieurs atomes de carbone. Le cours de chimie organique rendra compte des autres édifices moléculaires.

1°) Carbone tétragonal :

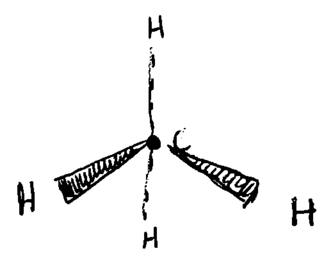
Nous avons vu que dans le cas du méthane CH_4 le carbone est lié par 4 liaisons simples avec 4 atomes d'hydrogène et que les 4 orbitales liantes sont dirigées vers les 4 sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome de carbone occupe le centre de gravité.



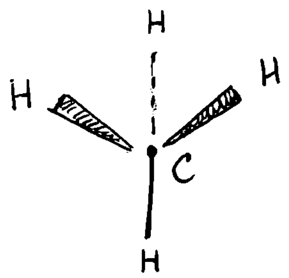
L'angle valenciel H - C - H = 109°,28'

La représentation spatiale en est donc la suivante :

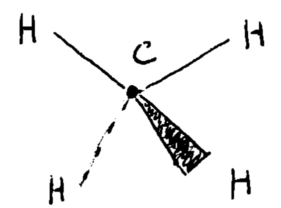
a) si seul le carbone est dans le plan de la feuille :



b) si le carbone et 1 atome d'hydrogène sont dans le plan de la feuille, il s'ensuit que la liaison correspondante est dans le plan de la feuille



c) si 2 atomes d'hydrogène et 1 atome de carbone sont dans le plan de la feuille :

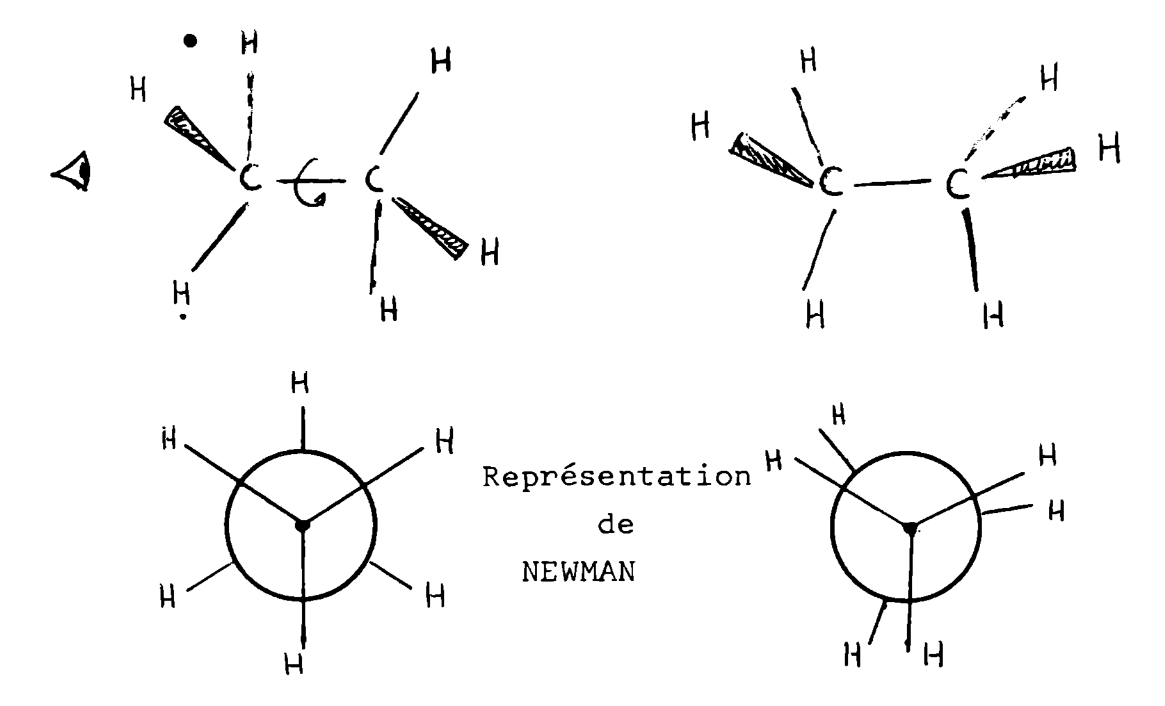


D'après ce que nous venons de dire, et compte tenu des résultats des tableaux précédents, il s'avère qu' une chaîne hydrocarbonée n'est pas linéaire mais disposée en chicane.

C C C C C

Rotation autour d'un simple liaison :

Prenons l'exemple de l'éthane à température ordinaire. Les deux groupements méthyls peuvent tourner autour de la liaison carbone-carbone.



La libre rotation autour de la liaison prend une importance majeure lorsque la structure du composé tel que le n-butane est considérée.

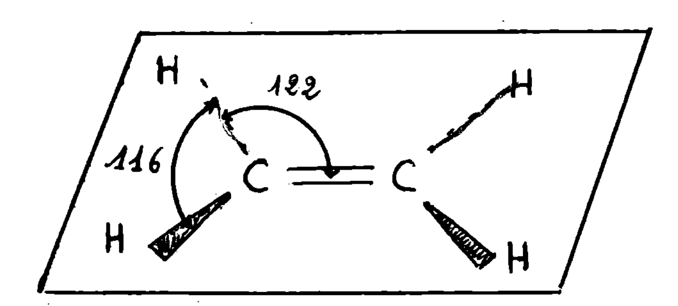
(1) (2) (3)

Ainsi l'on peut considérer les 3 formes précédentes. Les formes 1 et 2 sont identiques alors que la forme 3 est différente.

Il est alors possible d'isoler 2 isomères, si pour des raisons diverses, la forme 3 passe difficilement aux formes 1 et 2 . Nous avons donc des <u>isomères de rotation ou des rotamères</u>.

2°) <u>Le carbone trigonal</u> :

C'est le cas de l'éthylène. Les 6 atomes de l'éthylène sont dans un même plan ; la structure est planaire.



La barrière d'énergie de rotation autour de la double liaison carbone-carbone est très élevée,par suite la molécule à température ordinaire demeure rigide.

Une conséquence importante de cet empêchement de rotation autour de la liaison C - C conduit à une <u>isomérie géométrique</u>. Si nous prenons l'exemple des composés contenant la séquence atomique suivante : $HO_2CHC = CHCO_2H$, l'une des formes est l'acide maléïque et l'autre, l'acide fumarique pour lesquels ils découlent des propriétés physiques et chimiques différentes ; ainsi le point d'ébullition de l'acide maléïque est de 130° C contre 270° C à l'autre isomère. De plus, quand on chauffe de l'acide maléïque à 140° C dans un ballon, il se transforme pour donner de l'anhydrique maléïque et de l'eau, alors que l'acide fumarique ne donne rien à cette température.

H(CO$_2$H)C = C(CO$_2$H)H — Ac. Maléīque $\xrightarrow{140°\ C}$ Anhydride maléique (cycle : HC = CH, C(=O)–O–C(=O)) + H_2O

HO$_2$C(H)C = C(CO$_2$H)H — Ac. Fumarique $\xrightarrow{140°C}$ rien $\xrightarrow{300°C}$ Ac. Maléīque $\longrightarrow$ Anhydride maléīque

Les groupements $-CO_2H$ sont appelés "Cis" dans l'acide maléīque, alors qu'ils sont appelés "trans" dans l'acide fumarique.

3°) <u>Le carbone digonal</u> :

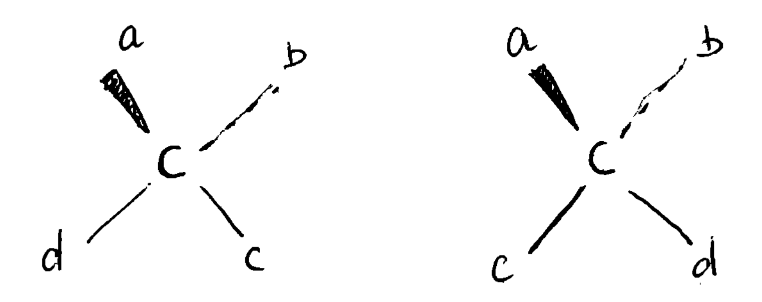
C'est le cas de l'acétylène H - C ≡ C - H. Ici la notion d'angle n'a plus de signification, deux atomes ne pouvant être qu'alignés.

- <u>ASYMETRIE MOLECULAIRE</u>.

Parmi les caractéristiques géométriques des molécules, une propriété qui intéresse particulièrement le chimiste est l'asymétrie ; ces molécules présentent le phénomène de stéréoisomérie. Nous définirons une molécule asymétrique comme étant une molécule qui ne peut être superposée à son image dans un miroir ; exemple : mains droite et gauche.

L'asymétrie moléculaire le plus fréquente est celle qui résulte de la structure <u>tetragonale du carbone</u>.

Ainsi pour un atome de carbone lié à 4 groupements d'atome différents, la molécule est asymétrique.



On ne peut superposer ces deux formules ; on les appelera des isomères optiques ou énantiomères.

Des énantiomères auront des points d'ébullition ou de fusion identiques, des réactions analogues vis à vis de la plupart des agents chimiques. Toutefois ils auront des propriétés et des réactivités différentes vis à vis des agents chimiques eux-mêmes asymétriques. Un fait important est qu'ils dévient le plan de la lumière polarisée, soit dans un sens, soit dans l'autre. On dit qu'ils sont optiquement actifs.

Exemple :

phény-éthanol

$[\alpha]^{27°}_{D} = + 42°,9'$ $[\alpha]^{27°}_{D} = - 42°,9'$

α = rotation spécifique = $[\alpha]^{\text{température}}_{\lambda}$

$$= \frac{\text{rotation observée en degré}}{\text{épaisseur d'échantillon x C.g/l}}$$

On remplace quelquefois le signe + par la lettre **d** ; le composé est dit dextrogyre, c'est-à-dire qu'il dévie le plan de la lumière polarisée vers la droite, le signe - correspondra à lévogyre (l).

La mesure de l'angle de rotation s'effectue à l'aide d'un polarimètre.

Le mélange, à parts égales, d'une paire d'énantiomères est appelé "mélange racémique" ou (d,l).

L'importance de tels dérivés est considérable, particulièrement en biochimie.

CHAPITRE II

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

A - PROPRIETES DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

Introduction

Le but de la thermodynamique chimique est de prévoir l'effet énergétique qui accompagnera un phénomène chimique décrit par une réaction.

Avant de parler de la mesure des chaleurs de réaction il est nécessaire d'introduire brièvement les principes de la thermodynamique.

I - EQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

Le Comte Benjamin RUMFORD (1798) fut la première personne à remarquer et à écrire que le travail pouvait être, au moins partiellement, transformé en chaleur. Il observait ce phénomène lorsqu'on perçait l'âme des canons avec une mêche.

Mais les résultats les plus significatifs ont été l'oeuvre de J.P. JOULE en 1840. Ses expériences durèrent plusieurs années ; elles sont décrites généralement dans les manuels des classes terminales des Lycées. JOULE en utilisant un "calorimètre" montre l'équivalence (mais non pas l'égalité) entre des quantités mesurées de travail et la quantité de chaleur récupérée.

Parmi les méthodes les plus connues pour transformer du travail en chaleur, citons :

- *frottement de deux corps ;*
- *agitation d'un fluide avec des agitateurs à palettes ;*
- *compression ou détente d'un gaz ;*
- *passage forcé de l'eau à travers des tubes capillaires*
- *passage d'un courant électrique à travers une résistance ;*
- *passage d'un courant induit dans une self, etc...*

Le résultat le plus significatif de JOULE fut d'établir que la transformation d'une quantité donnée de travail, quelle qu'en soit son origine, produisait toujours la même quantité de chaleur.

.../...

D'où le concept fondamental que l'on peut énoncer et qui est connu sous le nom de "PRINCIPE DE L'EQUIVALENCE" :

"Il y a un rapport constant entre le nombre d'ergs produits par un travail mécanique et le nombre de calories produites par la conversion du travail en chaleur".

L'unité de quantité de chaleur est la calorie standard ; elle est équivalente à 4,1858 x 10^7 ergs ou 4,1858 joules absolus.

La calorie standard est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1 g d'eau de 14,5°C à 15,5° C sous la pression atmosphérique de 760 mm de Hg.

II - LE PREMIER PRINCIPE.

- Il est connu sous le nom de principe de la "CONSERVATION DE L'ENERGIE".

- Il est basé uniquement sur des faits expérimentaux et en particulier qu'il est impossible de produire une énergie d'un type donné, sans absorber par ailleurs une quantité équivalente d'énergie.

On l'énonce :

"Bien que l'énergie puisse être transformée d'une forme en une autre, il n'est pas possible d'en créer ou d'en détruire".

III - L'ENERGIE INTERNE.

L'énergie contenue dans un système thermodynamique isolé est ce qu'on appelle son énergie interne.

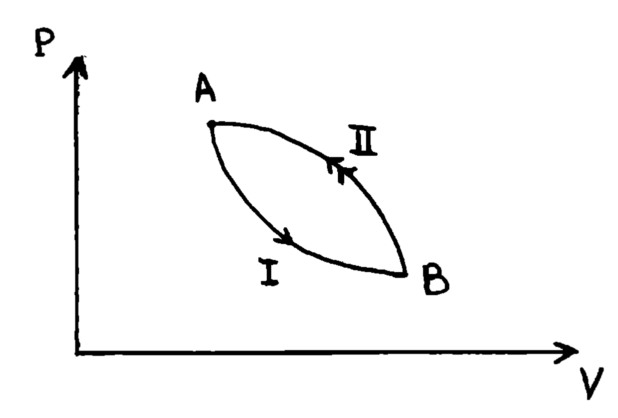
Un SYSTEME étant la partie de l'univers, choisi pour y appliquer les lois de la thermodynamique, il peut consister en une quantité déterminée de matière.

L'ensemble d'un système et de son environnement est ce qu'on appelle un SYSTEME ISOLE. Ce peut être un calorimètre, une cuve à électrolyse, un vase à réaction; etc...

L'application directe du premier principe permet d'établir que :

la variation d'énergie interne d'un système isolé, au cours d'une transformation le faisant passer d'un état A à un état B est indépendante du chemin suivi. Elle ne dépend que de l'état initial E.I. et de l'état final E.F.

.../...



$\Delta U_{II} = U_A - U_B$

$\Delta U_I = U_B - U_A$

$\Delta U_I + \Delta U_{II} = 0$

On déduit :

Au cours d'une transformation cyclique réversible, la variation totale d'énergie interne est nulle

En thermodynamique classique, une fonction telle que U est appelée DIFFERENTIELLE TOTALE EXACTE D.T.E., c'est une PROPRIETE DU SYSTEME.

Une D.T.E. est indépendante du chemin suivi pour effectuer une transformation.

IV - TRAVAIL, CHALEUR, RELATION AVEC L'ENERGIE INTERNE.

La variation d'énergie interne d'un système thermodynamique peut être due à l'échange de travail ou de chaleur avec le milieu extérieur.

a) le travail :

Il est pris ici dans le sens le plus général ; ce peut être un travail mécanique, électrique, de dilatation etc...

Ce travail W aura par convention le signe suivant :

W est négatif si le système gagne de l'énergie
W est positif si le système perd de l'énergie

b) la chaleur :

La quantité de chaleur qui est échangée à travers les limites du système est représentée par Q.

par convention :

Q est négatif si le système perd de la chaleur
Q est positif si le système gagne de la chaleur.

Remarquons que dans ces conventions Q et W sont de signes opposés. Il peut exister d'autres conventions, ce qui a pour effet non pas de changer les résultats, mais de changer les signes affectés à Q ou W.

L'expression mathématique du premier principe prend avec ces conventions la forme :

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

si Q est la quantité de chaleur reçue et W le travail qui est fourni par le système.

.../...

"Si un système n'échange avec le milieu extérieur que du travail et de la chaleur, l'accroissement de son énergie interne est de la forme $\Delta U = Q - W$"

Ainsi, au cours d'un transformation cyclique, c'est-à-dire ramenant le système dans son état initial, $\Delta U = 0$ il en résulte alors :

$$\boxed{Q = W}$$

Notons aussi que Q et W ne sont pas (contrairement à U) des propriétés du système (sauf cas exceptionnels) et n'ont donc pas les mêmes valeurs suivant le chemin suivi pour passer de A à B, c'est-à-dire que Q et W ne sont pas des D.T.E.

V - PROCESSUS NATURELS ET PROCESSUS REVERSIBLES.

Les processus naturels ne sont généralement pas réversibles :

ex : diffusion et mixion de deux gaz, dissolution etc...

$$SO_4H_2 + Zn \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} SO_4Zn + H_2$$

(2) n'a pas lieu spontanément.

On en conclut que les processus spontanés (naturels) ne sont pas thermodynamiquement réversibles.

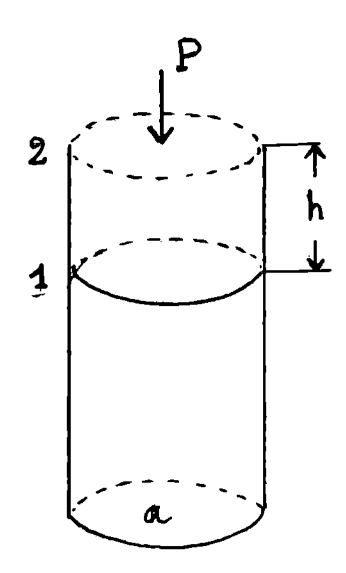
Pour des raisons théoriques que nous ne développerons pas ici, on a été conduit à imaginer des processus réversibles, qui ne se rencontrent pas dans la réalité quotidienne. De tels processus sont comparables aux déplacements sans frottements de la mécanique rationnelle. On sait qu'ils ne peuvent exister dans la réalité, mais ils sont utiles à imaginer pour construire la théorie.

En thermodynamique, l'hypothèse de l'existence de tels processus conduit à prouver que Q et W peuvent être dans certains cas des propriétés du système et donc ne dépendre que de l'E.I. et de l'E.F. On les appelle PROCESSUS REVERSIBLES.

Noter aussi que le sens d'un processus naturel peut varier en fonction des conditions extérieures.

VI- EXPRESSION DU TRAVAIL AU COURS D'UNE DETENTE.

.../...



Le chimiste est souvent intéressé par des transformations, où seul le travail mis en jeu est celui qui est dû à une variation de volume, c'est-à-dire au travail du système contre la pression extérieure (généralement pression atmosphérique). C'est donc un travail de détente.

Rappelons que le travail s'exprime par une relation du type :

$$W = \overrightarrow{F} . \overrightarrow{dl}$$

Soit un fluide contenu dans un cylindre de surface de base a et un piston idéal (c'est-à-dire sans poids et se déplaçant sans frottement). La force totale qui s'exerce sur le piston à pression constante P est P x a et si le fluide se détend de 1 en 2 en effectuant un déplacement h, le travail de détente sera :

$$\Delta W = P (V_2 - V_1) = P \Delta V$$

1°) <u>Cas d'une transformation à volume constant</u> :

Nous venons d'établir que dans le cas général d'une détente, l'expression du travail s'exprime par la relation:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

or à volume constant $V_2 = V_1$ par suite $dV = 0$

donc $W = 0$ et puisque $\Delta U = Q - W$

$$\boxed{\Delta U_V = Q_V}$$

Dans une transformation à volume constant, Q est identique à U et la quantité de chaleur produite à volume constant Q_V a donc les propriétés d'une D.T.E.

2°) <u>Cas d'une transformation à pression constante</u> :

Dans une transformation où le système échange du travail et de la chaleur avec un milieu extérieur, l'accroissement d'énergie interne est de la forme

$$\Delta U = Q - W$$

soit $\Delta U_P = Q_P - PdV$ puisque seul le volume varie

$$Q_P = \Delta U_P + PdV$$

.../...

$$Q_P = (U_2 - U_1)_P + P (V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

U, P et V étant des propriétés du système, la fonction U + PV est également une propriété du système, on l'a appelée ENTHALPIE. On désigne l'enthalpie par la lettre H

d'où $\boxed{H = U + PV}$

il en résulte que $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H_P$

$$\boxed{Q_P = \Delta H_P}$$

ΔH_P s'exprime dans la même unité que Q_P c'est-à-dire en calories ou en joules.

VII - EQUATION D'ETAT D'UN GAZ PARFAIT.

variables d'état :

Un système thermodynamique peut être défini par 4 propriétés ou "variables d'état".

Ce sont la composition pondérale ou moléculaire, la pression, le volume et la température.

Dans le cas où l'on étudie un corps pur, la composition est forcément fixée et l'état du système ne dépend plus que de trois variables d'état : P, V, T.

Si alors ces trois propriétés sont fixées, il en résulte que toutes les autres propriétés physiques sont également fixées (propriétés telles que densité, viscosité, indice de réfraction, constante diélectrique etc...).

Les variables d'état permettent ainsi de définir et de calculer complètement toutes les propriétés du système.

En fait, il existe une nouvelle simplification. Il n'est pas nécessaire de connaître à la fois P, V et T, car l'expérience à permis de montrer qu'il existe une équation reliant les trois propriétés pour un système homogène de masse défini.

L'existence de cette équation permet de réduire à deux variables d'état le nombre des paramètres nécessaires à la connaissance de l'état du système.

Une telle équation reliant entre elles les diverses variables d'état est appelée EQUATION D'ETAT.

.../...

a) <u>cas des solides et des liquides</u> :

Il n'existe aucune équation d'état satisfaisante pour les systèmes solides ou liquides.

b) <u>cas des systèmes gazeux</u> :

Bien que l'expérience montre que les gaz réels ont des comportements différents, il est possible cependant de les assimiler à des gaz parfaits (en particulier aux pressions assez faibles) et ainsi on a pu établir une relation qui serait définie par l'équation d'état :

$$\boxed{PV = RT} \qquad (1)$$

P pression en atmosphère
T température absolue = t° + 273,16
V volume moléculaire en litre
R constante molaire d'un gaz parfait

A température et pression fixes, le volume d'un gaz idéal (ou non) est proportionnel à sa masse, ou si l'on veut, au nombre de molécules contenues dans le système. L'équation (1) s'appliquant à une mole d'un gaz idéal, il s'en suit que pour n moles on aura :

$$\boxed{PV = nRT}$$ équation des gaz parfaits

où V volume total occupé par le gaz

<u>Exemple de calcul de R</u>

Rappelons que une molécule gramme de gaz idéal occupe à 273,16° K et sous la pression de 1 atmosphère, un volume de 22,414 l. Portons ces valeurs dans l'équation d'état et tirons la valeur de R :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22,414}{273,16}$$

$$= 0,082054 \text{ litre. atmosphère. degré}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Nous savons que PV a les dimensions d'une énergie (dW = PdV) donc R peut s'exprimer en unité d'énergie degré $^{-1}$

Donnons quelques valeurs de R en utilisant diverses unités :

R = 82,057 ml. atmosphère. degré $^{-1}$. mole $^{-1}$
R = 8,3144 10^7 ergs degré $^{-1}$ mole $^{-1}$
R = 1,9872 calorie. degré $^{-1}$ mole $^{-1}$

VIII - MELANGE DE GAZ PARFAITS.

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque gaz se comporte comme s'il était isolé.

On définit la pression partielle p_i d'un gaz i comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul la totalité du volume V. On écrit :

$$p_i V = n_i RT$$

où n_i représente le nombre de molécules-gramme du gaz i présentes dans le système.

D'autre part la pression totale P est égale à la somme des pressions partielles de chacun des gaz.

$$P = p_a + p_b + \dots + p_i + \dots$$

$$\text{et} \quad PV = (n_a + n_b + \dots + n_i + \dots)\,RT$$

$$\text{si} \quad n = \Sigma n_i = n_a + n_b + \dots + n_i$$

$$\text{et} \quad p_i = \frac{n_i}{n}\,P$$

La quantité n_i/n rapport du nombre de moles du constituant i au nombre total de moles de l'ensemble des constituants est appelé "FRACTION MOLAIRE".

On peut l'écrire : $N_i = \dfrac{n_i}{n}$

On définit également la pression partielle p_i comme étant :

$$\boxed{p_i = N_i P}$$

On peut encore représenter cette pression partielle non plus en fonction de la fraction molaire mais de la concentration du constituant i soit C_i

Rappelons que la CONCENTRATION MOLAIRE est exprimée en mole par unité de volume

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

$$p_i = C_i RT$$

pour un gaz parfait, rapporté au constituant i

IX - EXPRESSION DU TRAVAIL AU COURS D'UNE DETENTE ISOTHERME.

Dans beaucoup de transformations qui intéressent le chimiste, le seul travail mis en jeu est celui qui est dû

.../...

à une variation du volume, c'est-à-dire, au travail du système contre la pression extérieure (qui est souvent la pression atmosphérique) ; c'est donc un travail de détente. Nous avons vu qu'il s'exprime par :

$$dW = pdV = p(V_2 - V_1)$$

Dans le cas d'une détente isotherme d'un gaz parfait (n moles, et $pV = nRT$) :

$$W = n\,R\,T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n\,R\,T\,\text{Log}\frac{V_2}{V_1}$$

$$W = n\,R\,T\,\text{Log}\frac{V_2}{V_1}$$

en tenant compte que $P_1V_1 = P_2V_2$

$$W = n\,R\,T\,\text{Log}\frac{P_1}{P_2}$$

et en supposant la détente résersible, le travail dans ce cas particulier prend les propriétés d'une D.T.E.

X - SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

Le deuxième principe va fournir au chimiste le moyen de savoir si une réaction pourra se produire ou non dans des conditions bien définies.

Rappelons que le premier principe indique simplement l'équivalence entre les différentes formes d'énergies mises en jeu dans une transformation, mais il ne donnait aucune indication sur les conditions dans lesquelles cette transformation était possible.

1°) Notion de réversibilité :

Nous avons vu que les processus spontanés ne sont pas thermodynamiquement réversibles ; il est cependant possible par une intervention extérieure de provoquer la réversibilité d'un processus spontané.

Par exemple : si un gaz s'est détendu dans un cylindre où l'on avait le vide, il est possible par l'intermédiaire d'un piston de chasser de nouveau le gaz. Il faut alors fournir un travail, ainsi le gaz absorbe une quantité de chaleur puisqu'on le comprime non adiabatiquement, par suite la température s'élève. Si maintenant il était possible, en utilisant une machine, de transformer cette chaleur intégralement en travail, on retournerait à l'E.I. sans avoir emprunté ni travail ni chaleur au milieu extérieur.

.../...

Ceci est impossible c'est un fait d'expérience. Une des formes du second principe peut s'énoncer ainsi :

" La conversion complète de chaleur en travail est impossible".

ou :

" Il n'existe pas de machine, fonctionnant en cycles, capable de transformer intégralement la chaleur en travail".

2°) Théoreme et cycle de CARNOT :

Nous savons cependant qu'il est possible de transformer intégralement du travail en chaleur : c'est le cas par exemple de la détente réversible et isotherme d'un gaz parfait qui produit un travail exactement égal à la chaleur absorbée par le système.

En d'autres termes on a $Q = W$

Par contre, nous avons vu qu'il est impossible de transformer complètement de la chaleur en travail.

Une machine pouvant transformer dans de telles conditions de la chaleur en travail est définie par un rendement

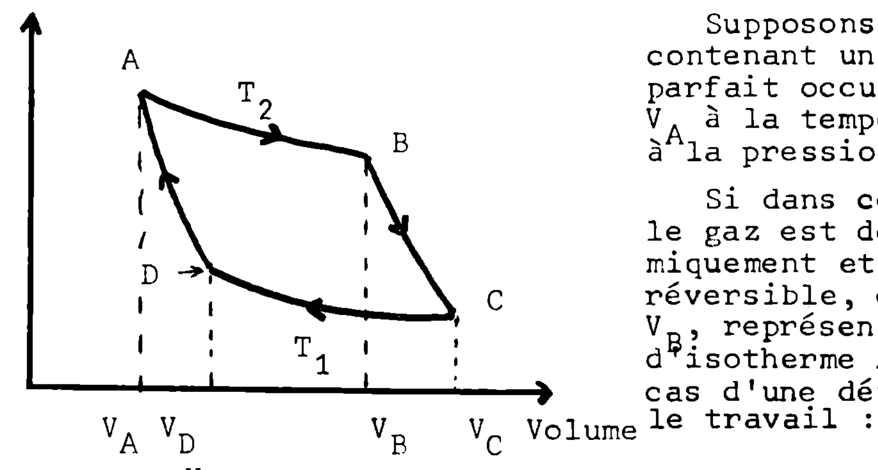
$$\varphi = \frac{W}{Q}$$ ainsi φ est toujours inférieur à l'unité

Théorème de CARNOT :

"Toutes machines thermiques réversibles (c'est-à-dire parfaites) opérant entre deux températures données ont le même rendement".

Le cycle de CARNOT est constitué par un ensemble de transformations reversibles que nous allons voir en détail. Il consiste en quatre étapes qui peuvent être représentées sur un diagramme Pression-Volume





a) Détente isotherme

Supposons un cylindre contenant une mole d'un gaz parfait occupant un volume V_A à la température T_2 et à la pression P_A

Si dans ces conditions le gaz est détendu isothermiquement et d'une façon réversible, dans un volume V_B, représenté par la portion d'isotherme AB, on a dans le cas d'une détente isotherme le travail :

$$Q_{AB} = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} PdV = RT_2 \, \mathrm{Log} \frac{V_B}{V_A} = Q_2$$

ainsi comme $V_B > V_A$ $Q_{AB} > 0$

b) Détente adiabatique

La portion BC du diagramme représente la détente adiabatique du gaz.

Rappelons qu'un procédé adiabatique n'échange aucune quantité de chaleur, c'est-à-dire dq = 0 soit $Q_{BC} = 0$

On a donc du = - dW

soit :

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} P\, dV = -\int_{T_2}^{T_1} C_V dT = - C_V (T_1 - T_2)$$

C_V étant la capacité calorifique du système à volume constant.

Si $V_B \simeq V_C$, C_V représente la valeur moyenne.

c) Compression isotherme -

portion de C à D

Nous avons encore du = 0 donc

$$W_{CB} = Q_{CD} = R\, T_1 \log \frac{V_D}{V_C} = Q_1$$

comme $V_D < V_C$ $Q_1 < 0$

d) Compression adiabatique

Nous avons $Q_{DA} = 0$

$$W_{DA} = - \int_{T_1}^{T_2} CvdT = - C_V (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2)$$

Rendement de ce cycle : par définition on a vu que

$$\varphi = \frac{\text{travail recueilli}}{\text{quantité de chaleur fournie}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

On a démontré que $\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$

Avec $T_2 > T_1$

d'où

$$\boxed{\varphi = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

XI - ENTROPIE D'UN SYSTEME.

Nous avons vu que : $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

soit $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$

ainsi en revenant au cycle de CARNOT et d'une manière générale on peut écrire =

$$\Sigma \text{ cycle } \frac{Q \text{ rev.}}{T} = 0$$

On posera pour une transformation reversible A - B

$$\sum_{A \to B} \frac{Q \text{ rev.}}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

S est la fonction entropie, c'est une propriété du système thermodynamique ; elle ne dépend que de l'E.I. et de l'E.F. C'est une D.T.E.

XII - AUTRES FONCTIONS CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES.

Nous avons vu que les propriétés d'un système pouvaient être caractérisées à partir de fonctions telles que : U, P, V, H,S. Il existe deux autres fonctions importantes :

1°) fonction énergie libre de HELMHOLTZ

Elle est définie par : $\boxed{F = V - TS}$

2°) fonction enthalpie libre de GIBBS

Elle est définie par $\boxed{G = H - TS}$

F et G sont des propriétés extensives. La fonction F est surtout utilisée en thermodynamique statique, alors qu'en thermodynamique Chimique nous utiliserons plutot la fonction G.

B - NOTIONS DE THERMOCHIMIE

Introduction

La thermochimie s'intéresse aux échanges de chaleur associés aux réactions chimiques, ou si l'on veut, à l'interconversion de l'énergie chimique en énergie calorifique (et vice versa).

I - CHALEUR DE REACTION.

Les échanges de chaleur accompagnant une réaction chimique sont en général des valeurs indéfinies dépendant du chemin suivi. Cependant comme nous l'avons vu, ces échanges peuvent prendre des valeurs précises lorsqu'ils sont effectués soit à volume constant, soit à pression constante. Alors la connaissance de l'E.F. et de l'E.I. suffisent pour déterminer ΔQ_V ou ΔH_P.

En général les réactions mettant en jeu des liquides ou des gaz sont étudiées à pression constante (habituellement c'est la pression atmosphérique), alors que les réactions de combustion sont faites en général à volume constant (dans des bombes à combustion spécialement construites - bombes de Parr par exemple -)

Nous avons vu que Q_p est la quantité de chaleur absorbée lors d'une réaction effectuée à P constante et $Q_P = \Delta H_P$ c'est-à-dire que Q_P est égal à l'augmentati.n d'enthalpie à pression constante. Cette augmentation est égale à la différence entre l'enthalpie des corps formés et celle des corps réagissants.

C'est cette quantité qu'on appelle en général "chaleur de réaction".

Chaleur de réaction = Enthalpie des corps formés (E.F.) − Enthalpie des corps réagissants (E.I.)

ou

$$Q_P = \Delta H_P = \Sigma H \text{ (corps formés)} - \Sigma H \text{ (corps réagissants)}$$

Les valeurs de H sont toujours mesurées à 25° C et pression de 1 atmosphère qui sont les conditions standard.

.../...

Il faut remarquer que lorsqu'on écrit cette égalité, deux conditions sont requises pour qu'elle soit valable :

1) que l'équation de réaction soit exacte
2) que la réaction soit totale

II - SYMBOLES ET UNITES.

Lorsqu'on veut écrire les échanges calorifiques accompagant une réaction chimique par exemple la réaction entre C (s) (graphite) et de l'hydrogène (g) gazeux pour donner du benzène C_6H_6 (liquide) on écrit :

$$6\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) \longrightarrow C_6H_6\ (l)$$

$$\Delta H_{298,16} = 11,7 \text{ Kcal/mole}$$

les symboles g, l, s, voulant dire : gaz, liquide, solide.

Dans la pratique courante, les valeurs Q_p sont telles que l'unité courante est la Kilocalorie

1 Kilocalorie = 1000 calories

A l'heure actuelle, une chaleur de réaction est mesurée avec une précision de l'ordre de 1/10 de Kcal, une chaleur de combustion avec une précision de l'ordre de 1/100 Kcal.

L'équation que vous venons d'écrire montre que la formation d'une molécule de benzène liquide à partir de 6 atomes-grammes de C graphite et de 3 molécules d'hydrogène gazeux absorbent 11700 calories à 25° C sous une atmosphère. Ce qui veut encore dire que l'enthalpie du benzène liquide est supérieure de 11700 cal à celle C (s) et H_2 (g)

$$\Delta H = H_{C_6H_6\ (l)} - H_{6\ C\ (s)} + H_{3_{H_2\ (g)}}$$ = 11,7 Kcal à 25°C et sous 1 atmosphère

Lorsque l'enthalpie des produits est supérieure à celle des corps réagissants $\Delta H > 0$, il y a absorption de chaleur. On dit que la réaction est ENDOTHERMIQUE

Dans le cas contraire $\Delta H < 0$ la réaction produit de la chaleur, on dit qu'elle est EXOTHERMIQUE.

Rappelons que $Q > 0$ si elle est absorbée par le système.

Si le gaz étudié a un comportement idéal, on peut démontrer que ΔH est alors indépendant de la pression.

III - LOIS THERMOCHIMIQUES.

1 - Lois de LAVOISIER et LAPLACE (1780)

"La quantité de chaleur qu'on doit fournir pour décomposer un corps en ses éléments est égale à la chaleur dégagée lorsqu'on forme ce même corps à partir de ses éléments".

.../...

Ce résultat expérimental est en parfait accord avec le premier principe de la conservation de l'énergie.

On peut encore dire que la chaleur de réaction pour la transformation 1 (qui permet de passer de A à B) est exactement égale en grandeur mais opposée en signe à celle de la transformation 2 (qui permet de passer de B à A)

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$$

on peut écrire :

$$\left.\begin{array}{l} \Delta H_1 = H_B - H_A \\ \Delta H_2 = H_A - H_B \end{array}\right) \quad \Delta H_1 = -\Delta H_2$$

ex : $CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$

la réaction est exothermique et $\Delta H_{298} = -\ 212{,}80$ Kcal.

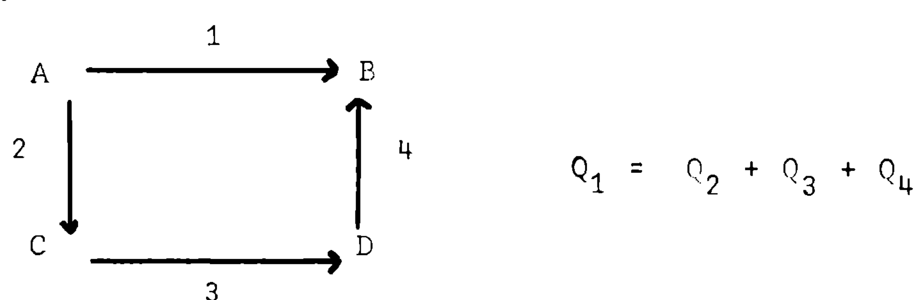
$CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l) \longrightarrow CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g)$

la réaction est endothermique et $\Delta H_{298} = 212{,}80$ Kcal.

2 - Loi de HESS (1840)

"La quantité de chaleur qui apparait pour passer d'un état A à un état B est la même, que cette transformation s'effectue directement ou en plusieurs étapes".

ex :



$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Cette loi signifie que la chaleur de réaction ne dépend que de l'E.I. et de l'E.F. et non pas des états intermédiaires. On notera que les chaleurs de réaction s'additionnent ou se soustraient exactement comme des quantités algébriques.

Cette loi permettra entre autre de calculer des chaleurs de réaction pour certaines réactions qui ne peuvent pas être mesurées directement.

.../...

Ex :On donne les chaleurs de réaction à 25° C

1 C_2H_4 (g) + 3 O_2 (g) ⟶ 2 CO_2 (g) + 2 H_2O (l)

ΔH = - 337,3 Kcal.

2 H_2 (g) + 1/2 O_2 (g) ⟶ H_2O (l)

ΔH = - 68,8 Kcal.

3 C_2H_6 (g) + 7/2 O_2 (g) ⟶ 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)

ΔH = - 372,8 Kcal

Quelle est la chaleur de réaction pour la réaction :

C_2H_4 (g) + H_2 (g) ⟶ C_2H_6 (g)

on trouve : ΔH = - 32,8 Kcal.

IV - CHALEUR DE FORMATION.

"On appelle chaleur de formation d'un corps, l'augmentation d'enthalpie ΔH qui correspond à la formation du corps à partir de ses éléments pris dans leur état standard, et ceci à température et pression données".

Cette valeur de ΔH dépend évidemment de l'état physique de la substance, c'est-à-dire de T et P. En général, on donne les valeurs de ΔH pour l'ETAT STANDARD.

L'état standard pour les solides et liquides correspond à la FORME STABLE du corps à la température de 25° C et à la pression atmosphérique.

Pour les gaz, l'état standard est un état hypothétique pris à 25° C et une atmosphère, mais l'on précise quelquefois que le gaz doit avoir le comportement d'un gaz parfait.

Notons qu'il serait plus logique de prendre comme état standard pour les gaz leur pression nulle (puisque lorsque P ⟶ 0, automatiquement tous les gaz ont le même comportement). Malheureusement la plupart des références bibliographiques utilisent la convention 1 atmosphère. Il faut ajouter aussi que le plus souvent la différence entre les valeurs de ces deux enthalpies à 1 atmosphère et 0 atmosphère est très faible.

.../...

Lorsque toutes les substances qui figurent dans une réaction sont dans leur état standard, on note la variation d'enthalpie par le symbole $\Delta H°$

ex : C (1) + O_2 (g) ⟶ CO_2 (g) $\Delta H° = -94{,}05$ Kcal
graphite

On dit que l'enthalpie standard de formation de CO_2 est - 94,05 Kcal à 25° C sous une atmosphère.

Il existe des tables d'enthalpie standard qui sont continuellement mises à jour. Citons par exemple :

- Physikalisch Chemische Tabellen, Landolt Börnstein, Springer, Berlin, 1936, 6e ed. 1963

- Selected values of Chemical Thermodynamics Properties National Bureau of Standards, Washington, D.C., Circulaire 500, 1952

Exemple de chaleur de formation :

C (s) + 1/2 O_2 (g)	⟶	CO_2 (g)	- 94,4 Kcal
H_2 (g) + 1/2 O_2 (g)	⟶	H_2O (l)	- 68,4 Kcal
H_2 (g) + 1/2 O_2 (g)	⟶	H_2O (g)	- 57,8 Kcal
1/2H_2 (g) + 1/2 Cl_2 (g)	⟶	ClH (g)	- 21,1 Kcal
C (s) + 2 H_2 (g)	⟶	CH_4 (g)	- 19,2 kcal
1/2 H_2 (g)	⟶	H (g)	52,1 Kcal
1/2 O_2 (g)	⟶	O (g)	59,2 Kcal
1/2 Cl_2 (g)	⟶	Cl (g)	29,0 Kcal

Il faut Remarquer que pour les éléments hydrogène, oxygène, chlore etc... l'état standard correspond à l'élément sous sa forme moléculaire H_2 , O_2 , Cl_2 etc... pour lesquels $\Delta H_{25°} = 0$

Exemple de calcul des chaleurs de réaction :

Quelle serait à 25° C la chaleur de réaction de l'oxydation par l'air d'une mole d'ammoniac en oxyde azotique.

On donne :

1/2 N_2 + 3/2 H_2 ⟶ NH_3 - 11,1 Kcal

1/2 N_2 + 1/2 O_2 ⟶ NO + 21,5 Kcal

Solution :

Cette réaction d'intérêt industriel pour les synthèses de l'acide nitrique s'écrit :

2 NH_3 + 5/2 O_2 ⟶ 2 NO + 3 H_2O

.../...

Soit pour l'oxydation d'une seule mole de NH_3 :

$$NH_3 + 5/4\ O_2 \longrightarrow NO + 3/2\ H_2O \quad (1)$$

a) chaleur de formation des produits à 25° C

1 mole de NO	+ 21,5 Kcal
3/2 mole de H_2O (l) = - 3/2 x 68,4	- 102,6 Kcal
	- 81,1 Kcal

b) chaleur de formation des réactifs à 25° C

1 mole de NH_3	- 11,1 Kcal
5/4 mole de O_2 (état standard)	0
	- 11,1 Kcal

c) chaleur de réaction à 25° C

$$\Delta H_{25} = \Sigma H_{25}\ (\text{corps formés}) - \Sigma H_{25}\ (\text{réactifs})$$

$$- 81,1\ \text{Kcal} + 11,1\ \text{Kcal} = - 70,0\ \text{Kcal}$$

V - CHALEUR DE COMBUSTION.

La plupart des composés organiques contenant du C et H seuls peuvent être brûlés dans l'oxygène pour donner du CO_2 (gazeux) et de l'eau (liquide).

La chaleur qui accompagne une telle réaction est appelée chaleur de combustion.

Les composés qui contiennent d'autres atomes comme l'azote et le soufre, l'oxygène pouvant aussi brûler, mais dans ce cas on forme d'autres gaz comme SO_2, SO_3, NO_2, etc...

Exemple de chaleur de combustion à 25° C ($\Delta H_{25°C}$) :

$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$	$\Delta H_{25°}$ =	- 67,7 Kcal
$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$	ΔH =	-212 Kcal
$C_2H_4 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$	ΔH =	-337 Kcal
$C_6H_6 + \frac{15}{2}\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O$	ΔH =	-789 Kcal

Exemple de calcul de la chaleur de formation de l'oxyde de carbone CO

La réaction de combustion de CO s'écrit :

$$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = - 67,7\ \text{Kcal}$$

.../...

La chaleur de réaction - 67,7 Kcal est égale à la différence entre la chaleur de formation de CO_2 (soit -94,4 Kcal) et la chaleur de formation de CO. Soit x cette chaleur de formation :

$$x = -94,4 + 67,7 = -26,7 \text{ Kcal}$$

Exemple : l'HYDROGENE peut être préparé industriellement par oxydation catalytique du méthane par la vapeur d'eau. Calculons la chaleur de réaction correspondant à cette réaction (rapportée à 25° C)

$$CH_4 + H_2O\ (g) \longrightarrow CO + 3\ H_2$$

$$\Delta H_{25°} = \underset{(CO)}{-\ 26,7} - (\underset{(CH_4)}{-19,2} - \underset{(H_2O)\ (g)}{57,8}) = +\ 50,3 \text{ Kcal}$$

La réaction est nettement endothermique. Pour la réaliser il faudra fournir au système une importante quantité de chaleur.

Notons que ces chaleurs de réaction correspondent à des réactifs et à des produits pris à 25° C. En pratique, ces réactions ont lieu à une température élevée (1000° C environ), aussi le calcul de la chaleur de la réaction doit tenir compte des chaleurs de formations des produits réagissants et des produits formés à cette température.

VI - VARIATION DE LA CHALEUR DE REACTION AVEC LA TEMPERATURE.

Nous avons vu que les tables donnent les chaleurs de réaction, de formation etc... à la température standard de 25° C. Nous avons noté que la chaleur de réaction variait notablement en fonction de la température.

Sans nous étendre sur l'établissement rigoureux de la relation liant ΔH et ΔT, nous mentionnerons seulement que :

$$dH = C_p dT$$

C_p étant les capacités calorifiques des divers corps intervenant dans la réaction à la pression considérée.

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$ équation de KIRCHHOFF

Loi de KIRCHHOFF :

"La variation de la chaleur de réaction en fonction de la température à pression constante, est égale à l'accroissement de la capacité calorifique du système se produisant au cours le la réaction".

.../...

Rappelons que la capacité calorifique est une propriété extensive (additive). Donc la capacité calorifique d'un système est égale à la somme des capacités calorifiques des produits finaux diminuée de la somme des capacités calorifiques des produits initiaux.

Ainsi pour déterminer ΔH à une température quelconque, il est nécessaire de connaître :

a) la variation de la capacité calorifique des produits et des réactifs en fonction de la température ;

b) de connaître ΔH au moins à une température, par exemple : ΔH^o

VII - CONCLUSIONS.

A l'époque de Marcellin BERTHELOT, on croyait que les affinités chimiques étaient mesurées par les effets thermiques, et ainsi pour qu'une réaction soit possible spontanément, elle devait être exothermique.

On a pu montrer que ce principe était entièrement faux :
ex : dissolution de $CaCl_2$ dans l'eau est endothermique.

Ainsi une réaction chimique peut avoir lieu même si l'effet est endothermique. Le calcul de la chaleur d'une réaction n'est pas suffisante pour savoir si cette réaction est possible. Seule l'étude du signe de la fonction enthalpie libre G nous permettra de connaître si la réaction est thermodynamiquement réalisable.

- ainsi la condition d'équilibre à pression constante sera déterminée par

$$\Delta G = 0$$

- la réaction sera thermodynamiquement possible si

$$\Delta G < 0$$

Ainsi toutes les transformations chimiques et physiques donnent lieu à des phénomènes énergétiques.

L'évaluation directe de ces transformations de l'énergie fait l'objet des diverses méthodes calorimétriques.

Celles d'entre elles qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques forment la matière de la thermodynamique.

C'est pourquoi la calorimétrie ne sert pas seulement à mesurer la caractéristique la plus commune de toutes les réactions, mais elle fournit une explication des phénomènes chimiques en terme de cause et d'effet.

CHAPITRE III

REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE

GENERALITES.

Un grand nombre de réactions chimiques sont incomplètes : on constate qu'elles sont limitées par la réaction inverse. De telles réactions sont dites réversibles.

Lorsque les concentrations des réactifs et des produits ont atteint une certaine valeur, le système se trouve en équilibre.

Exemple : Si l'on fait agir une mole d'alcool et une mole d'acide acétique à la température ordinaire, on constate que lorsque les 2/3 des réactifs ont réagi, c'est-à-dire lorsqu'il s'est formé 2/3 de mole d'ester et 2/3 de mole d'eau, la réaction s'arrête et le système reste en équilibre : on dit qu'on a atteint la limite de la réaction.

Réciproquement, si on hydrolyse une mole d'ester par une mole d'eau, on constate que lorsque le 1/3 de l'ester est hydrolysé, la réaction a atteint sa limite : la même que précédemment.

Lorsque le système des réactifs et des produits ne constitue qu'une seule phase, on dit de l'équilibre qu'il est HOMOGENE ; si le système constitue plusieurs phases, on dit que l'équilibre est HETEROGENE ; enfin, quand l'équilibre met en présence un mélange d'ions, on dit que l'équilibre est IONIQUE. Toutefois l'équilibre ionique peut être considéré comme étant un cas particulier d'équilibre homogène. Nous étudierons donc successivement :

A - les équilibres homogènes

B - les équilibres hétérogènes

C - les équilibres ioniques.

A - EQUILIBRE CHIMIQUE HOMOGENE.

I - LOI DE GULDBERG et WAAGE (1864).

Considérons la réaction la plus simple qui soit (en phase homogène)

$$A \longrightarrow B$$

Plusieurs cas peuvent se présenter :

1°) au bout d'un temps déterminé, A est complètement transformé en B. On dit que la réaction est totale.

2°) au bout d'un certain temps θ on observe que le nombre de moles de A et le nombre de moles de B ne varient plus, c'est-à-dire que la réaction est stoppée.

Ceci peut être schématisé de la façon suivante :

Instant initial $t = o$	a	o
Instant $t = \Theta$	a - x	x
$t \longrightarrow \infty$	a - x	x

Puisque au bout du temps Θ les proportions de A et B ne varient plus, on considère que la réaction est équilibrée, c'est-à-dire que l'on a un équilibre chimique.

Il s'agit alors de donner une expression mathématique de ce principe. Ce qui caractérise l'équilibre c'est que : lorsqu'il est atteint, les concentrations en A et B restent inchangées et des expressions telles que

$$(a - x)\ (x) \quad \text{ou} \quad \frac{(a - x)}{(x)} \quad \text{ou} \quad \frac{(x)}{(a - x)}$$

qui sont elles-même constantes peuvent servir à caractériser l'équilibre.

Guldberg et Waage ont proposé une expression générale pour caractériser ces équilibres, et c'est elle qui est couramment utilisée.

Considérons une réaction plus générale :

$$_aA + {}_bB + \ldots \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} {}_lL + {}_mM + \ldots$$

On définit la constante d'équilibre K_c relative aux concentrations par l'expression :

$$K_c = \frac{[L]^l\ [M]^m}{[A]^a\ [B]^b}$$

Cette expression représente ce que l'on a coutume d'appeler la loi d'action de masse. La constante K_c est une fonction de la température (nous y reviendrons).

D'un point de vue cinétique on peut encore dire que l'équilibre est atteint lorsque les vitesses des réactions 1 et 2 sont numériquement égales, ou encore

A l'équilibre la vitesse à laquelle se forment les molécules des produits est la même que celle à laquelle ces molécules se recombinent pour donner les réactifs.

Ce raisonnement appliqué au cas des réactions (dont on est sûr à priori qu'elles sont simples) permet de retrouver la loi d'action de masse.

D'un point de vue thermodynamique, le seul critère de l'équilibre consiste à écrire que la variation de la fonction enthalpie libre entre l'état initial et l'état final (dans un état thermodynamique bien déterminé, c'est-à-dire T et P fixes par exemple) est nulle.

$$\boxed{\Delta G_{T,P} = 0}$$

Or on montre que ΔG s'exprime en fonction des potentiels chimiques des corps A, B ... et L, M, ..., ces potentiels chimiques s'exprimant eux-mêmes à partir des concentrations A, B, ... L, M ...

II - TRANSFORMATIONS ALGEBRIQUES DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE.

1°) Passage des concentrations aux pressions partielles dans le cas des systèmes gazeux :

Rappelons la loi fondamentale $PV = n\,RT$

Soient P_A, P_B, ... P_L, P_M les pressions partielles relatives à A, B, ... L, M, ...

$$P_A = \frac{n_A}{V_A} \quad RT$$

or $\frac{n_A}{V_A} = [A]$ et $P_A + P_B + \dots + P_L + P_M = P$

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_M}{RT}\right)^m \left(\frac{P_L}{RT}\right)^l \dots}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b \dots} = \frac{P_M^{\,m} \quad P_L^{\,l} \dots}{P_A^{\,a} \quad P_B^{\,b}} RT^{\,(a+b\dots)-(l+m\dots)}$$

posons $(a+b+\dots) - (l+m+\dots) = \Delta n$

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$$

en posant
$$K_p = \frac{P_M^{\ m} \ P_L^{\ l} \ldots}{P_A^{\ a} \ P_B^{\ b}}$$

si $a + b + \ldots = l + m + \ldots$ il n'y a pas de variation de volume au cours de la réaction $\Delta u = 0$ et $K_c = K_p$

2°) Passage des concentrations aux fractions molaires :

Rappelons que la fraction molaire de A est définie par le rapport
$$\frac{n_A}{\Sigma n} = \gamma_A$$

avec $\Sigma n = n_A + n_B + \ldots$

d'où $\gamma_A = \dfrac{P_a}{P}$

donc
$$K_p = \frac{(P\gamma M)^m \ (P\gamma L)^l \ldots}{(P\gamma_A)^a \ (P\gamma_B)^b \ldots} = \frac{\gamma_M^{\ m} \ \gamma_L^{\ l} \quad P^{-\Delta n}}{\gamma_A^{\ a} \ \gamma_B^{\ b}}$$

Si on pose
$$K' = \frac{\gamma_L^{\ l} \ \gamma_M^{\ m} \ldots}{\gamma_A^{\ a} \ \gamma_B^{\ b} \ldots}$$

on aura $K_p \, P^{\Delta n} = K'$

3°) Passage des concentrations aux nombres de molécules-gramme :

Rappelons que $[A] = \dfrac{n_a}{V}$

$$K_c = \frac{\left(\frac{n_l}{V}\right)^l \left(\frac{n_m}{V}\right)^m \ldots}{\left(\frac{n_a}{V}\right)^a \left(\frac{n_b}{V}\right)^b \ldots} = \frac{n_l^{\ l} \quad n_m^{\ m} \ldots}{n_a^{\ a} \quad n_b^{\ b} \ldots} \ V^{\Delta n}$$

posons $$\frac{n_l^{\,l} \; n_m^{\,m} \ldots}{n_a^{\,a} \; n_b^{\,b} \ldots} = K''$$

$$K_c = K'' V^{\Delta n}$$

III - FACTEURS DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE.

Les concentrations d'un système en équilibre sont déterminées par trois facteurs :

- les concentrations initiales des constituants
- la température du système
- la pression du système (pour les réactions avec une phase gazeuse).

Loi de LE CHATELIER :

C'est une règle qualitative simple qui permet de prévoir le déplacement d'un équilibre lorsque l'un des facteurs précédents varie.

"Toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre provoque une transformation du système qui tend à s'opposer à cette modification".

A - INFLUENCE DES CONCENTRATIONS :

Reprenons l'expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations :

$$K_c = \frac{[L]^l \; [M]^m}{[A]^a \; [B]^b}$$

Il est bien évident que si l'on modifie un des facteurs (par exemple en ajoutant une petite quantité de l'un des constituants) il s'en suivra automatiquement une variation des autres facteurs de façon à ce que K_c demeure effectivement constant.

Ce que l'on vient de dire reste valable pour K_p, K' ou K".

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

Rappelons qu'une réaction qui s'effectue en dégageant de la chaleur est dite exothermique ($Q_p < 0$), celle qui en absorbe est dite endothermique ($Q_p > 0$).

D'après la loi de Le Châtelier, on peut prévoir que l'élévation de la température rendra la réaction plus complète (la constante d'équilibre augmentant) si la réaction est endothermique, et au contraire la rendra moins complète (la constante d'équilibre diminuera) si la réaction est exothermique.

La loi de Van t'Hoff précise quantitativement cette variation. Dans les systèmes homogènes gazeux, cette loi prend la forme :

$$\frac{d \operatorname{Log} K_p}{dT} = \frac{\Delta H_p}{RT^2} = \frac{+ Q_p}{RT^2}$$

En intégrant cette équation entre les températures T_1 et T_2, on obtient :

$$\operatorname{Log} \frac{(K_p)T_2}{(K_p)T_1} = + \frac{\Delta H_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$Q_p = \Delta H_p$ est la chaleur de réaction pour la réaction :

$$aA + bB + \ldots \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} lL + mM + \ldots$$

prise dans le sens de 1

Ce principe a une grande importance. Prenons par exemple le cas de la synthèse de l'ammoniac (réaction exothermique $Q_p < 0$). La chaleur dégagée est $Q_p = - 11,0$ Kcal par mole d'ammoniac formée, le rendement sera donc d'autant plus grand que la température sera plus basse. Le procécé industriel n'est devenu réalisable que lorsqu'on eut découvert des catalyseurs permettant de s'effectuer suffisamment rapidement aux basses températures.

La réaction $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$ est au contraire endothermique $Q_p = 21,6$ Kcal/mole de NO formées. Par conséquent, ici au contraire, on aura intérêt à opérer à haute température. En pratique on travaille à la température de l'arc électrique soit 2000°C.

C - INFLUENCE DE LA PRESSION :

Elle se manifeste uniquement dans les systèmes où il y a une phase gazeuse. Reprenons l'expression de K_p :

$$K_p = K_c\ (RT)^{-\Delta n}$$

Nous voyons par cette formule qu'il faut en plus que Δn soit $\neq$ de 0, c'est-à-dire que la réaction se fasse avec une variation de volume.

Donc, pour un système en équilibre, si on augmente la pression à laquelle il est soumis, il réagira dans le sens qui fait diminuer son volume, c'est-à-dire le sens où le nombre total de molécules diminue.

IV - PRODUIT DE SOLUBILITE.

Un exemple intéressant d'équilibre chimique est celui d'une substance solide (donc équilibre hétérogène) en équilibre avec des ions issus de sa dissociation dans une phase liquide.

Prenons par exemple le cas de $PbCl_2$ dont la solubilité (ce qu'on appelle solubilité est un nombre qui caractérise la quantité d'une substance donnée qui peut se dissoudre dans un volume donné, dans des conditions thermodynamiques bien précises, c'est-à-dire T et P par exemple constants et connus. L'unité choisie devra donc avoir comme dimensions :

$$\frac{\text{(Poids)}}{\text{(Volume)}}$$

Si l'on connaît précisemment la masse moléculaire du corps en équilibre, le poids qui est généralement exprimé en grammes pourra être aussi exprimé en nombre de molécules, le volume est généralement exprimé en litres) est de 0,99 g pour 100 ml. Cette même solubilité exprimée en mole par litre sera :

$$\begin{array}{rl} Pb = & 207 \\ 2Cl = & 71 \\ \hline & 278 \end{array} \qquad s = \frac{9,9}{278} = 0,0356 \ \frac{\text{mole}}{\text{litre}} \ \text{à } 20°C \ \text{1 atmosphère}$$

L'équilibre entre le sel solide et ses ions dans la solution sera :

$$PbCl_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ Cl^-$$

et la constante d'équilibre K_s :

$$K_s = [Pb^{++}][Cl^-]^2$$

Cette constante K_s est ce qu'on appelle le produit de solubilité du sel, sa valeur à 20° C est donc :

$$0,0356 \times 0,0712^2 = 1,81.10^{-4}$$

Notez que le principe du produit de solubilité ne s'applique qu'aux solutions saturées en sel. $[PbCl_2]$ est alors pris égal à 1. On l'appelle corps de fond.

B - SYSTEMES HETEROGENES : REGLE DES PHASES.

GENERALITES.

On désigne sous le nom de PHASE toute portion de matière, fluide ou solide, qui ne présente, dans sa composition chimique ou dans son état physique, aucune autre discontinuité que celle de ses molécules.

UNe phase est donc un milieu chimiquement et physiquement homogène même à l'échelle des moyens d'analyse chimique les plus puissants.

Un système hétérogène est par définition constitué de deux ou plusieurs phases distinctes juxtaposées.

Exemples :

Un mélange de gaz (ne réagissant pas les uns sur les autres) constitue toujours un mélange homogène.

- une solution aqueuse de sel ne contient qu'une seule phase.
- un mélange eau + glace en morceaux contient deux phases de même composition, mais dans des états physiques différents.
- un mélange de soufre octaétrique et de soufre prismatique contient deux phases : les grains de soufre octaétrique fondent à 114° tandis que ceux de soufre prismatique fondent à 119°. Donc points de fusion différents.
- un alliage Au, Ag ne contient qu'une seule phase appelée solution solide Ag-Au : c'est un milieu homogène ainsi que le révèle son analyse micrographique et l'étude de son comportement physique. Donc points de fusion identiques.

I - APPLICATION DE LA LOI DE GULBERT ET WAAGE AUX SYSTEMES HETEROGENES.

C'est par exemple le cas des réactions entre gaz et solides. On écrit l'équation de Gulbert et Waage en n'y laissant que les concentrations ou les pressions partielles des corps gazeux. Les concentrations des corps solides sont posées égales à l'unité :

$$\underset{\text{solide}}{CO_3Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{CaO} + \underset{\text{gaz}}{CO_2}$$

$$K_p = \frac{P(CO_2) \times 1}{1}$$

II - LOI DES PHASES.

En étudiant les facteurs de l'équilibre nous avons vu que celui-ci est fonction à la fois de la température, de la pression et de la concentration de chaque corps pur qui participe à l'équilibre.

Toutes ces variables ne sont pas indépendantes et si nous considérons d'abord l'ensemble des corps purs qui réagissent, il faut remarquer qu'ils sont reliés par l'équation d'équilibre (équations de G et W) en sorte que s'il y a n corps purs réagissants, le nombre de variables qui permettent de déterminer la position de l'équilibre est égal à (n - 1). n - 1 est encore appelé : nombre de constituants indépendants.

Soit l'équilibre :

$$3\ Fe + 4\ H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

Le nombre des constituants indépendants est 3.

Dans le système :

$$2\ IH \rightleftharpoons I_2 + H_2$$

le nombre des constituants indépendants est 2.

D'autre part, nous savons que pour déterminer l'état thermodynamique d'un système homogène (c'est-à-dire dans une même phase) il suffisait de connaître deux variables d'état si la composition est connue et trois si elle est inconnue, qui en chimie sont généralement choisies comme étant la température et la pression.

Donc pour UNE phase, le nombre de variable permettant de caractériser son état d'équilibre et son état physique, il est nécessaire de connaître (n - 1) + 3 variables = n - 2.

Enfin lorsqu'il existe φ phases, on montre en thermodynamique qu'il y a entre elles φ relations, donc le nombre de variables que l'on doit donnaître pour déterminer complètement l'état d'un système, ce qu'on appelle encore la VARIANCE, est égal à V.

$$\boxed{V = n + 2 - \varphi}$$

C'est la loi des phases due au physicien américain GIBBS.

"Le nombre de conditions qui peuvent être imposées à un système hétérogène en équilibre chimique et dont le nombre des phases est fixé, est égal à la différence entre le nombre des variables indépendantes dont l'état dépend du système (n + 2) et le nombre des phases ".

Ainsi dans le 1er exemple : $\underset{(s)}{Fe} + \underset{(l)}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{(g)}{H_2} + \underset{(s)}{F_3O_4}$

n = 3
φ = 3 V = 2

On dit que le système est bivariant si l'on peut disposer à la fois de la température et de la pression sans troubler l'équilibre.

Dans le système $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\ IH$

(g) (g) (g)

n = 2

φ = 1

V = 3

V = n + 2 - φ

V = 4 - 1 = 3

On dit que le système est trivariant. Mais si en plus, pour réaliser cet équilibre, on part de IH pur, les concentrations de I_2 et H_2 sont nécessairement égales, il existe donc une relation supplémentaire et la variance tombe à 2.

III - APPLICATIONS.

1°) Le corps pur - Système du 1er ordre :

La loi des phases est un guide pour l'étude des systèmes en équilibre au sein desquels se produisent des transformations physicochimiques. Elle permet de classer ces systèmes, parfois très complexes, en un petit nombre de catégories, soit qu'on les classe d'après leur degré de variance, soit qu'on les classe d'après le nombre des constituants indépendants. Le nombre des constituants s'appelle alors l'ORDRE du système.

Le corps pur représente un système du 1er ordre.

n = 1 et V = 3 -

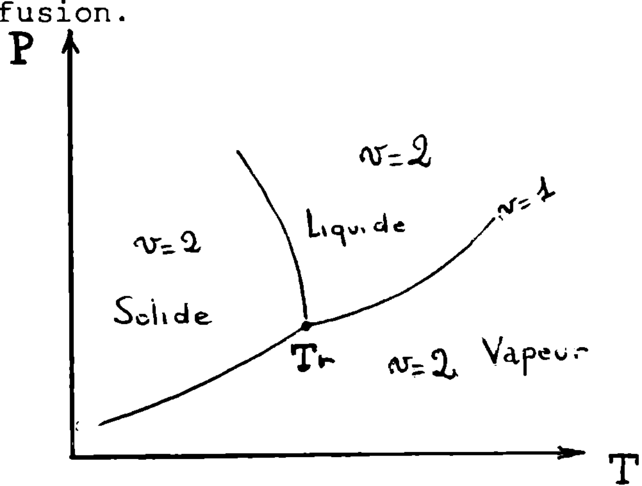
Si φ = 1 V = 2 ce qui correspond aux excès compris entre les courbes

φ = 2 V = 1 sur les courbes elles-même V = 1

φ = 3 V = 0 au point Tr

On voit que la variance est égale au maximum à 2. Il existe pour un corps pur trois courbes ·

- courbe de vaporisation
- courbe de sublimation
- courbe de fusion.



Ces trois courbes se coupent en un point triple où les 3 phases : gaz, liquide, solide coexistent simultanément et pour lequel V = 0. Ce point est appelé point triple, et les coordonnées de ce point définissent les conditions uniques dans lesquelles le corps pur peut se présenter simultanément sous ses trois états.

Dans le cas de l'eau, la température du point triple est 0,0076° C, c'est-à-dire très voisin de la température de congélation, mais alors que le point de congélation est un point mobile pour lequel la variance est 1, le point triple est un point rigoureusement fixe V = 0. C'est pour cela que dans les travaux de grande précision sur les équilibres thermiques on utilise comme point de référence non plus le point 0 mais le point triple.

Il existe des cellules spéciales appelées cellules "à point triple" qui permettent de reproduire avec une grande certitude ce point triple.

2°) Le système binaire : exemple les mélanges métalliques

Il s'agit ici de l'équilibre d'un système comportant deux métaux lors de sa solidification : cet équilibre peut être représenté par la relation :

$$\text{solide} \rightleftarrows \text{liquide}$$

La pression ayant peu d'influence sur l'évolution de la solidification, la règle des phases s'exprime dans ce cas par :

$$v = n + 1 - \varphi$$

On rencontre de nombreux cas selon que les deux métaux présentent à l'état solide des combinaisons définies, ou bien une miscibilité totale quelles que soient leurs proportions, ou bien une miscibilité restreinte à un certain domaine de concentration.

a) solutions solides miscibles en toutes proportions :

Le cas le plus simple est celui pour lequel les deux métaux sont totalement miscibles à l'état solide, c'est-à-dire forment une solution solide (mélange homogène à l'état solide). Dans ce cas, le nombre des phases en présence est φ = 2 (une phase liquide et une phase solide) n étant égal à 2, la variance V = 2 + 1 - 2 = 1

Le système est univariant.

Ainsi la concentration de l'un des métaux dans chacune des phases est une fonction de la seule température.

$$C_l = f(T) \qquad C_s = f(T)$$

En portant sur un même graphique l'expression de ces deux fonctions, on obtient deux courbes d'équilibre appelées respectivement liquidus et solidus.

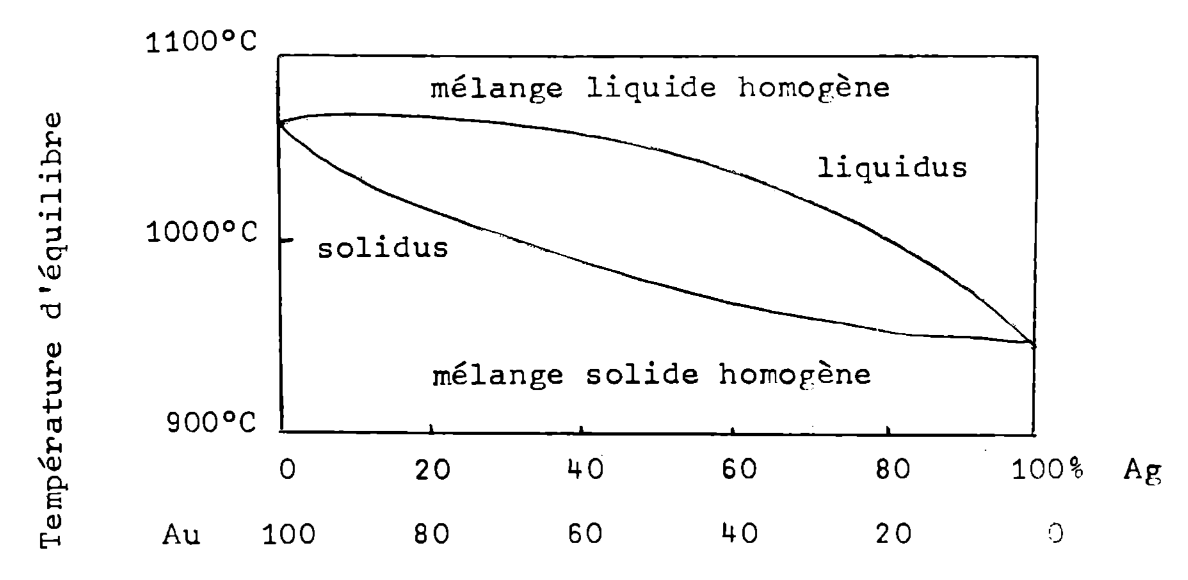


DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES OR-ARGENT.

Dans le cas des solutions miscibles en toutes proportions, on obtiendrait un diagramme analogue.

b) équilibre solide-liquide ; diagrammes eutectiques simples :

On obtient pour les équilibres solide-liquide à deux constituants, dans lesquels les liquides sont miscibles en toutes proportions et des solides pratiquement insolubles l'un dans l'autre le diagramme simple de la figure suivante, c'est le cas par exemple des systèmes binaires :

Etain-Plomb ; Cadmium-Bismuth ; $CHBr_3$-C_6H_6 ; ou $CHCl_3$-$C_6H_5NH_2$

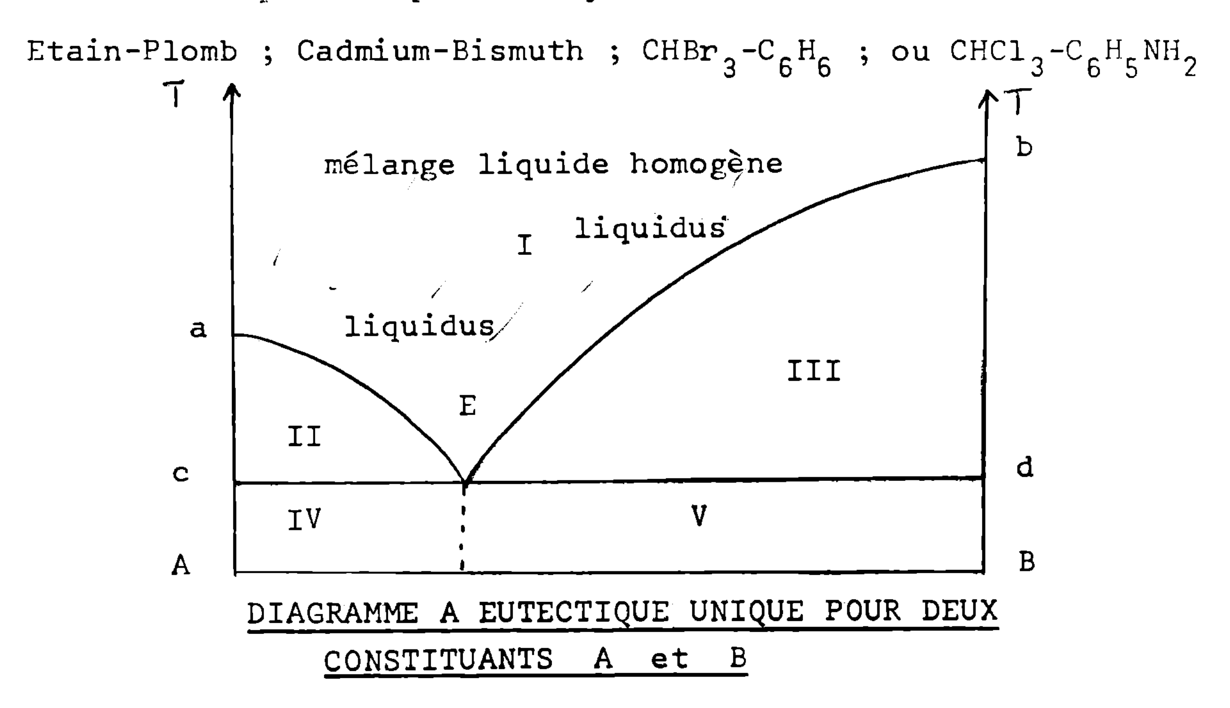


DIAGRAMME A EUTECTIQUE UNIQUE POUR DEUX CONSTITUANTS A et B

Le liquidus (aEb) et le solidus (acEdb) délimitent plusieurs zones.

1°) au-dessus du liquidus, le système est liquide et divariant :

$$v = 2 + 1 - 1 = 2$$

2°) le long du liquidus, comme du solidus, le système est monovariant :

$v = 2 + 1 - 2 = 1$ (deux phases : liquide en équilibre avec le solide A ou B pour le liquidus, et solide A ou B et eutectique pour le solidus).

3°) Au point E le système est zérovariant ; en ce point, le liquide laisse déposer à la fois du solide A et du solide B, intimement mélangés (et non combinés), ce qui réduit encore la variance de une unité car $\varphi = 3$ $v = 0$.

Sous une pression donnée, le mélange E "Eutectique" fond à une température fixe, inférieure aux deux températures de fusion des corps purs A et B. La solidification du liquide primitif aura lieu en E, à température constante.

Le domaine I représente donc un liquide homogène composé de A et B.

Les domaines II et III contiennent, respectivement, les mélanges A + liquide et B + liquide.

Les domaines IV et V représentent, respectivement les ...lides A + E et B + E.

Puisque

En introduisant ... - B

...si la concentration initiale en refroidissement : ...e la concentration de AB sera $C(1 - \alpha)$.

$$\text{Ainsi} \quad K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

puisque C (mole/l) = 1/V (V étant le volume de solution contenant en dissolution la molécule gramme).

C'est la loi de dilution d'Ostwald. Notons qu'elle s'applique uniquement dans le cas des électrolytes faibles.

I - IONISATION DE L'EAU.

Appliquons la loi d'action de masse à l'eau qui est un électrolyte faible (peu dissocié). Son équilibre de dissociation est :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

En portant sur un même graphique l'expression de ces deux fonctions, on obtient deux courbes d'équilibre appelées respectivement liquidus et solidus.

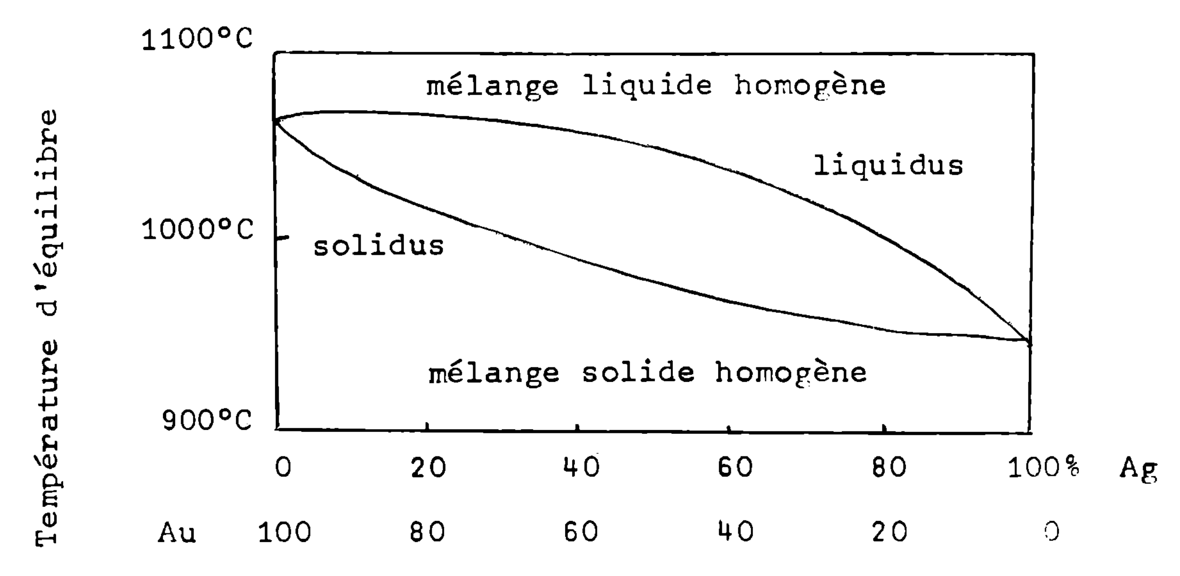


DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES OR-ARGENT.

Dans le cas des solutions miscibles en toutes proportions, on obtiendrait un diagramme analogue.

b) équilibre solide-liquide ; diagrammes eutectiques simples :

On obtient pour les équilibres solide-liquide à deux constituants, dans lesquels les liquides sont miscibles en toutes proportions et des solides pratiquement insolubles l'un dans l'autre le diagramme simple de la figure suivante, c'est le cas par exemple des systèmes binaires :

Etain-Plomb ; Cadmium-Bismuth ; $CHBr_3$-C_6H_6 ; ou $CHCl_3$-$C_6H_5NH_2$

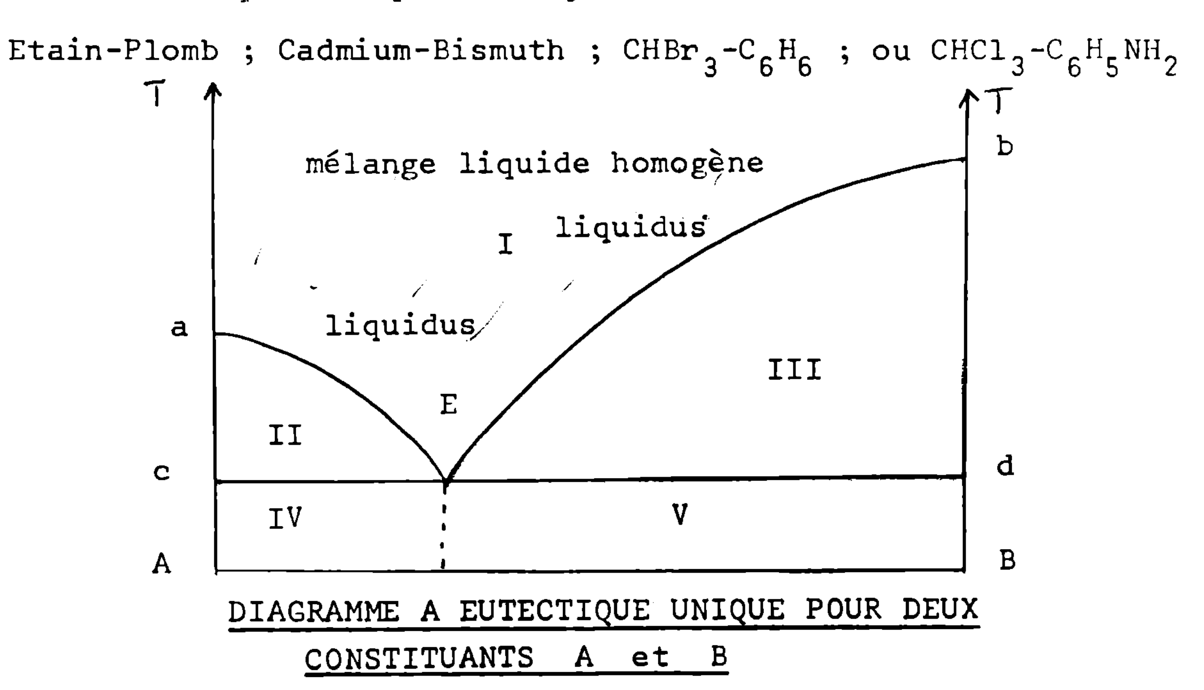


DIAGRAMME A EUTECTIQUE UNIQUE POUR DEUX CONSTITUANTS A et B

Le liquidus (aEb) et le solidus (acEdb) délimitent plusieurs zones.

1°) au-dessus du liquidus, le système est liquide et divariant :

$$v = 2 + 1 - 1 = 2$$

2°) le long du liquidus, comme du solidus, le système est monovariant :

$v = 2 + 1 - 2 = 1$ (deux phases : liquide en équilibre avec le solide A ou B pour le liquidus, et solide A ou B et eutectique pour le solidus).

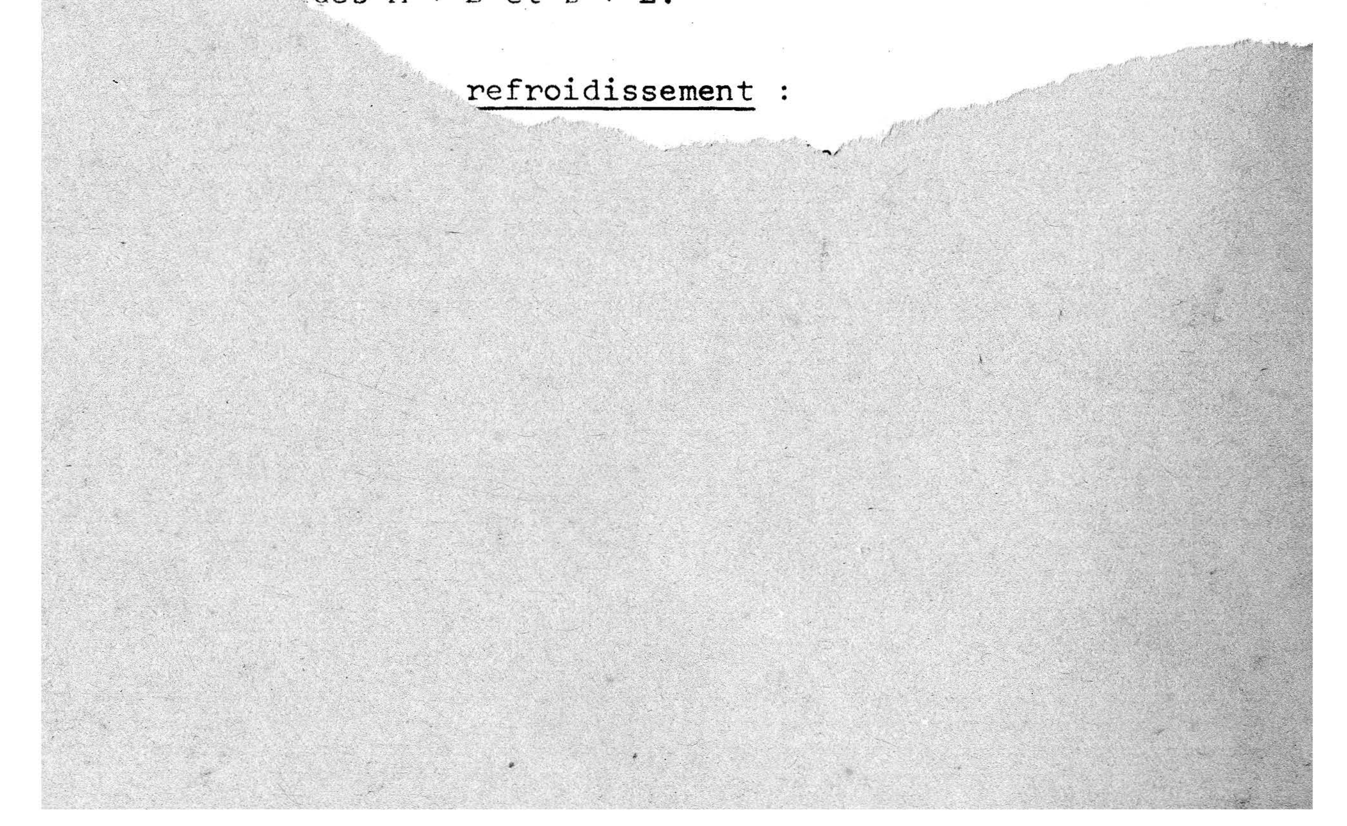
3°) Au point E le système est zérovariant ; en ce point, le liquide laisse déposer à la fois du solide A et du solide B, intimement mélangés (et non combinés), ce qui réduit encore la variance de une unité car $\varphi = 3 \quad v = 0$.

Sous une pression donnée, le mélange E "Eutectique" fond à une température fixe, inférieure aux deux températures de fusion des corps purs A et B. La solidification du liquide primitif aura lieu en E, à température constante.

Le domaine I représente donc un liquide homogène composé de A et B.

Les domaines II et III contiennent, respectivement, les mélanges A + liquide et B + liquide.

Les domaines IV et V représentent, respectivement les solides A + E et B + E.



refroidissement :

Soit un liquide pur que l'on refroidit progressivement de a à b. A la température T_1, au point b commence le palier de cristallisation parfaitement horizontal tant que A existe en partie à l'état liquide et à l'état solide. Au point c, tout le liquide est cristallisé, la partie cd correspondant au refroidissement du solide. Cette technique est connue sous le nom de cryométrie.

C - LES EQUILIBRES IONIQUES.

GENERALITES.

Quand un composé appelé électrolyte est mis en solution dans un solvant polaire (de forte constante diélectrique) comme l'eau, sa molécule, ou plutôt son réseau cristallin se dissocie et la solution renferme un mélange, en "équilibre", de molécules non dissociées et de fractions de molécules portant des charges électriques appelées IONS.

Ainsi, les liaisons qui assuraient la stabilité de l'édifice moléculaire ou cristallin se sont en partie rompues, le solvant stabilise de plus les ions en les entourant de ses propres molécules, c'est le phénomène de solvatation.

Cet équilibre est généralement régi par la loi d'action de masse. En appliquant cette loi à la réaction électrolytique

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+$$

nous pouvons définir la constante de dissociation électrolytique

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$

Puisque la solution est électriquement neutre $A^- = B^+$
En introduisant le coefficient de dissociation α, et si la concentration initiale en A et B est C, à l'équilibre la concentration de AB sera C(1 - α).

$$\text{Ainsi} \quad K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

puisque C (mole/l) = 1/V (V étant le volume de solution contenant en dissolution la molécule gramme).

C'est la loi de dilution d'Ostwald. Notons qu'elle s'applique uniquement dans le cas des électrolytes faibles.

I - IONISATION DE L'EAU.

Appliquons la loi d'action de masse à l'eau qui est un électrolyte faible (peu dissocié). Son équilibre de dissociation est :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]} = 1,82.10^{-16} \text{ mole/l}$$

Dans cette expression la concentration des molécules non dissociées (en moles/litre) est pratiquement :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18}$$

Ainsi : $Ke = [H^+]\ [OH^-] = K\ [H_2O] = 1,008.10^{-14}$ à 25°C

Ke est appelé "Produit ionique de l'eau". Comme les ions OH^- et H^+ sont produits en nombre égal lors de la dissociation, on constate donc que pour une température de l'ordre de 23 à 25°, l'eau pure présente une concentration en ions H^+ et OH^- de :

$$H^+ = OH^- = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ion-gramme/litre}$$

Lorsqu'on met en solution un acide dans l'eau, la concentration des ions H^+ augmente

- en milieu acide $[H^+] > 10^{-7}$

Inversement si l'on met en solution une base dans l'eau, la concentration des ions OH- augmente, le produit ionique de l'eau restant constant par définition, la concentration des ions H^+ diminue

- en milieu basique $[H^+] < 10^{-7}$

II - NOTION de pH.

On aurait pu caractériser le degré d'acidité d'une solution par la concentration des ions H^+ comme nous venons de le voir. On a cependant songé à lui substituer une échelle plus maniable. La notation "pH" introduite par Sörensen n'a pas d'autre objet ; elle remplace la notation en concentration par celle en cologarithmes de ces mêmes concentrations. Par définition on a donc :

$$pH = \text{colog}_{10} [H^+] = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

Réciproquement $[H^+] = 10^{-pH}$

Exemple : pour l'eau pure nous avons vu que

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ ion-gramme/l}$$

il en résulte que le pH de l'eau pure est :

$$pH = -\log [H^+] = -\log (10^{-7}) = 7$$

log à base 10 : 1

On peut dire que le pH est la puissance, changée de signe, à laquelle il faut élever 10, base des logarithmes décimaux, pour obtenir la concentration des ions H^+ d'une solution (le nom de pH vient de cette "puissance hydrogène")

Nous remarquons donc aussi, par suite de ce que nous avons vu précédemment, que plus une solution est basique, plus la concentration en ion H^+ est faible $[H^+] < 10^{-7}$ donc plus le pH sera élevé.

Inversement le pH sera d'autant plus faible que la solution est plus acide.

En quelque sorte l'échelle des pH est une échelle de mesure de la force des acides et des bases. La notion de pH est importante aussi en chimie biologique. Les diastases en particulier n'exercent leur action catalytique que dans un étroit domaine de pH ; leur effet est optimum pour un certain pH.

- la pepsine (estomac) agit à pH 1,5 à 2,5
- l'amylase (salive) agit à pH 6,5
- la trypsine (pancréas) agit à pH 9

III - MESURE DU pH.

1°) méthode colorimétrique :

La méthode colorimétrique est essentiellement basée sur le changement de couleur des "Indicateurs" sensibles aux variations de pH, tels que l'héliantine qui est un indicateur bicolor rouge pour un pH $< 3,1$
jaune $3,1 < \text{pH} < 4,4$

ou la phénolphtaléine, le bleu de thymol, rouge de méthyl, etc...

2°) méthode électrométrique :

La détermination électrométrique du pH réside essentiellement en la mesure de POTENTIELS.

Lorsque l'on plonge dans une solution une lame de platine recouverte de noir de platine, en faisant circuler à son voisinage un lent courant d'hydrogène sous pression et température constante, on remarque que l'électrode à hydrogène ainsi constituée acquiert, par rapport à la solution, un potentiel électrique qui ne dépend que de la concentration en ion H^+ de la solution, c'est-à-dire de son pH.

On admet qu'il s'établit entre l'électrode à H_2 et la solution d'ions H^+ un équilibre de dissolution du type :

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$$

Le principe de la méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre cette électrode et une électrode de référence. Une électrode de référence peut être soit une électrode plongée dans une solution de pH connue (électrode normale à hydrogène), soit une électrode au calomel (chlorure mercureux), soit une électrode à quinhydrone.

Le principal inconvénient des électrodes à H_2 et à quinlydrone est qu'elles ne peuvent être utilisées pour la mesure du pH de solutions contenant des oxydants ou des réducteurs. C'est pour cette raison que l'on utilise généralement une "électrode de verre". En effet, la membrane de la boule de verre, extrêmement mince, constitue la partie sensible aux ions H^+.

La mesure de cette différence de potentiel entre les 2 électrodes que l'on trempe dans la solution dont on veut déterminer le pH consiste en un montage potentiométrique ; cet appareillage constitue un ph-mètre.

IV - FORCE DES ACIDES ET DES BASES.

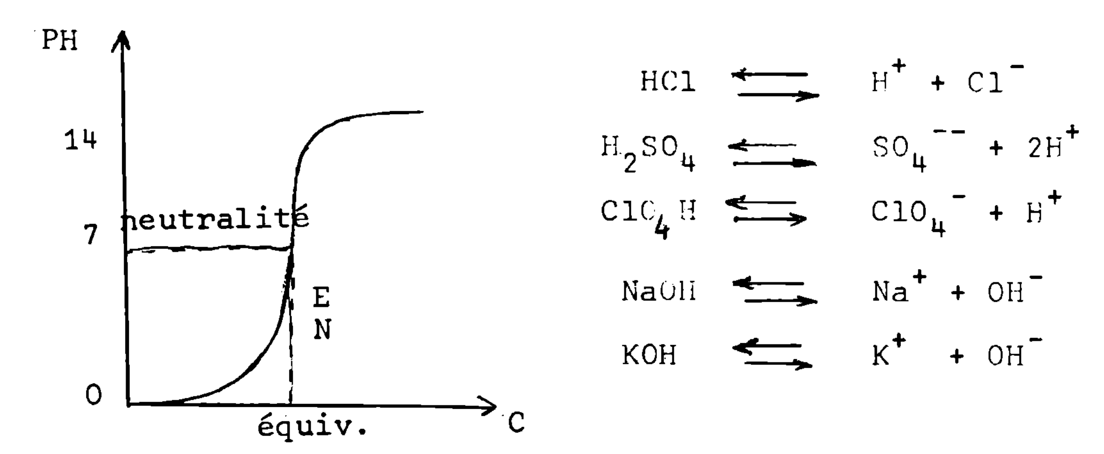
Lorsqu'on ajoute à un acide une solution titrée de base forte, telle que la soude, le pH de la solution varie. Si l'on suit cette variation par électrométrie, on pourra après chaque addition de base, connaître le pH obtenu. En portant sur un graphique les résultats de ces mesures, on obtiendra une courbe de titrage.

1) cas des acides ou bases fortes :

Un acide ou une base est dit fort lorsqu'il est complètement dissocié en ions.

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Tel est le cas de :



On remarquera, dans ce cas, sur les courbes de neutralisation, que le point d'équivalence stoëchiométrique E est confondu avec le point de neutralité N de la solution à pH = 7

2) cas des acides ou bases faibles :

Ce sont des acides ou des bases non complètement dissociés, pour lesquels la loi d'action de masse est applicable.

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Dans le milieu existent à la fois des ions A^- et H^+ et des molécules AH.

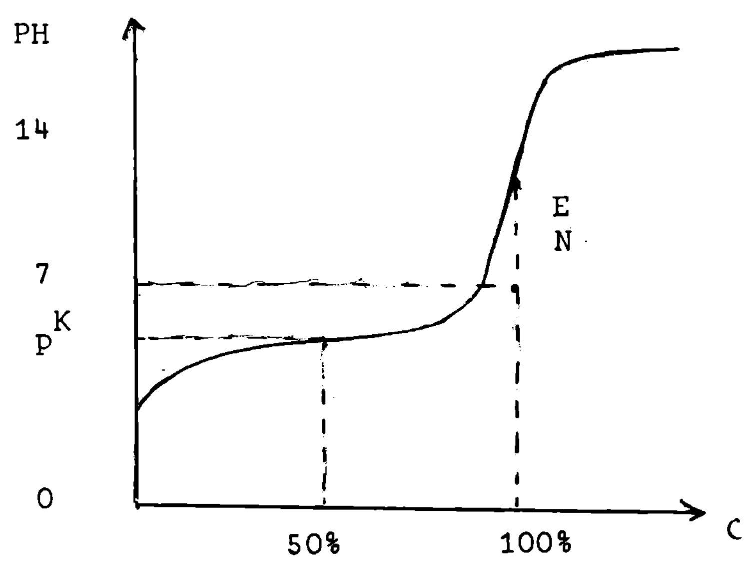
La constante d'aquilibre

$$K_a = \frac{[A^-]\ [H^+]}{[AH]}$$

peut être déterminée par le pH de demi-neutralisation.
On a en effet :

$$pH_{\text{1/2 neutralisation}} = PK_a = -\log K_a$$

Notons que les points d'équivalence et de neutralité sont dans ce cas différents (voir figure).



3) cas des acides polydissociés :

La titration des polyacides fait intervenir successivement 2 ou 3 fonctions acides de force décroissante.

Exemple :

$$PO_4H_3 \rightleftharpoons PO_4H_2^- + H^+$$

$$PO_4H_2^- \rightleftharpoons PO_4H^{--} + H^+$$

$$PO_4H^- \rightleftharpoons PO_4^{---} + H^+$$

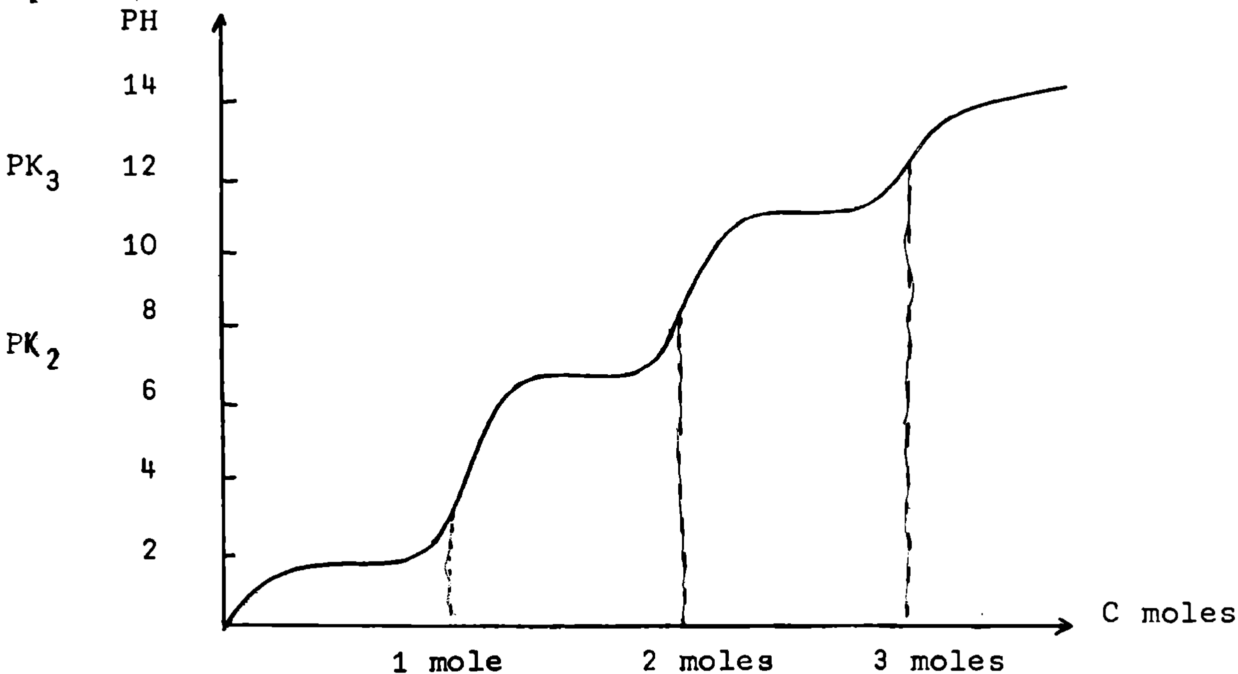
où l'on a :

$$K_1 = \frac{[PO_4H_2^-]\,[H^+]}{[PO_4H_3]} = 1,07.10^{-2} \qquad PK_1 = 1,97$$

$$K_2 = \frac{[PO_4H^{--}]\,[H^+]}{[PO_4H_3]} = 1,2.10^{-7} \qquad PK_2 = 6,82$$

$$K_3 = \frac{[PO_4^{---}]\,[H^+]}{[PO_4H_3]} = 1,8.10^{-12} \qquad PK_3 = 11,7$$

Ainsi la courbe de neutralisation est représentée par la forme suivante :



V - RELATION ENTRE LE pH ET LE DEGRE DE DISSOCIATION.

Soit un acide non complètement dissocié :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[AH]}$$

$$pK_a = \log \frac{[AH]}{[A^-]} + pH$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si α est le degré de dissociation, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules dissociées et le nombre de moles totales, et si la concentration molaire initiale de l'acide est C, on a :

$$[A^-] = C\alpha$$
$$[AH] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

d'où : $$pH = pK_a + \log \frac{1}{1 - \alpha}$$

Notons que l'on peut définir le pK_a comme étant le pH de demi-dissociation, en effet pour $\alpha = 1/2$ $pH = pK_a$.

VI - L'HYDROLYSE.

L'équilibre acide-base est conditionné en premier lieu par la force respective de l'acide et de la base mis en oeuvre. Lorsque l'équilibre est réalisé au sein d'un solvant amphotère comme l'eau, il se produit une réaction secondaire entre ce solvant et les bases ou acides conjugués résultant de l'équilibre principal. Cette action secondaire du solvant est ce qu'on appelle la "solvolyse" ou dans le cas particulier de l'eau "l'hydrolyse".

1) cas d'un acide faible et d'une base forte :

Examinons le cas donc d'un sel formé d'un acide faible et d'une base forte comme l'acétate de sodium :

$$CH_3COONa + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOH + NaOH$$

la réaction $\xrightarrow{1}$ est appelée hydrolyse

la réaction $\xleftarrow{2}$ est appelée salification

Cet équilibre peut encore s'écrire :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

puisque le sel et la soude étant entièrement dissociés, les ions Na^+ se retrouvent inchangés dans les deux membres de l'équation. La présence des ions OH^- parmi les constituants de droite explique la réaction ALCALINE de la solution ; cette réaction sera d'autant plus forte que l'acide sera lui même plus faible.

Appliquons à l'équilibre précédent la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

l'eau étant en excès, sa concentration peut être considérée comme constante et englobée dans la constante d'hydrolyse K_h :

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

et en remplaçant OH^- par l'expression K_e / H^+

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\ K_e}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

où K_a est la constante de dissociation de l'acide acétique.

Ainsi la constante d'hydrolyse, K_h est inversement proportionnelle à K_a.

2) cas d'un acide fort et d'une base faible :

On aboutit à des conclusions analogues ; dans ce cas, la réaction due à l'hydrolyse est acide.

$$K_h = \frac{K_e}{K_b}$$

3) cas d'une base faible et d'un acide faible :

Prenons le cas de l'acétate d'ammonium :

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]}$$

Or nous avons : $CH_3COOH = [CH_3COO^-][H^+] / K_a$

et $NH_4OH = [NH_4^+][OH^-] / K_b$

$$\text{soit } K_h = \frac{K_e}{K_a . K_b}$$

Ainsi l'hydrolyse sera d'autant plus forte que l'acide et la base seront plus faibles.

VII - EFFET TAMPON.

Si dans une solution d'un acide faible AH on ajoute un sel de base forte de cet acide faible: AB, le pH de la solution obtenue reste pratiquement constant lorsque l'on ajoute de faibles quantité d'acides ou de bases ; on a une solution"tampon".

Le phénomène s'explique aisément par un double équilibre ionique superposé à celui de l'eau :

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+$$

$$A^- + H^+ \rightleftarrows AH$$

Si dans une telle solution on introduit des ions H^+, l'équilibre $A^- + H^+ \rightleftarrows AH$ les absorbe.

Si l'on introduit des ions OH^-, l'équilibre $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$ les absorbe, les ions H^+ étant fournis

par l'équilibre $AH \rightleftarrows A^- + H^+$

Cet effet tampon joue un rôle considérable en chimie biologique, tel le sang dont le pH ne diffère que de très peu de la valeur 7,35.

CHAPITRE IV

CINETIQUE ET CATALYSE

A - CINETIQUE CHIMIQUE

Introduction

La thermodynamique, comme nous l'avons déjà signalé, est capable de dire si une réaction est possible ou non, mais elle n'est pas capable de dire à quelle vitesse se fera cette transformation. Or, expérimentalement, on constate que cette vitesse peut varier dans des limites énormes : depuis la réaction explosive qui a lieu en une fraction de seconde jusqu'à la réaction infiniment lente.

A l'échelle macromoléculaire, ces vitesses intéressent l'industriel qui est attaché au rendement horaire, mais l'analyse plus détaillée de l'allure du phénomène en fonction du temps donnera également de précieux renseignements quant au mécanisme intime de la réaction.

Le premier ouvrage conséquent "Etude de dynamique Chimique" date de Van 'T Hoff en 1884, et c'est à partir de ses idées que nous allons introduire la notion de vitesse de réaction.

I - PREMIERE FORME DE LA THEORIE.

Van ' T Hoff part du fait qu'une réaction a lieu à une vitesse d'autant plus grande que la concentration des réactifs (corps réagissants) est plus élevée, et il admet en première approximation que la vitesse est proportionnelle à la concentration de toute molécule prenant part à la réaction selon l'équation chimique représentative de l'E.I. et de l'E.F.

1) notion de vitesse de réaction :

Prenons le cas simple d'une réaction

$$A \longrightarrow B$$

à l'instant $t = 0$, seul le produit A existe, il n'y a pas encore de produit B formé. Au bout d'un certain temps t_1 on pourra observer une quantité x_1 du corps B ; par contre la quantité de A aura diminuée de x_1. La réaction étant supposée assez lente, au bout du temps t_2 on trouvera alors x_2 de B. La vitesse de réaction MOYENNE entre les instants t_1 et t_2 sera par définition :

$$\overline{v} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$ si on se rapporte aux corps formés

ou

$$\overline{v} = - \frac{(A - x_2) - (A - x_1)}{t_2 - t_1}$$

Si on se rapporte aux corps qui disparaissent.

Nous remarquons ainsi que la vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations.

La vitesse <u>INSTANTANEE</u> à l'instant t quelconque sera la limite de v lorsque $t_2 - t_1$ tend vers zéro.

d'où

$$v = \frac{dx}{dt} = - \frac{d\,A}{dt}$$

Ainsi rapportons nous maintenant au cas plus général de la réaction :

$$a\,A + b\,B + c\,C + \ldots + i\,I + \ldots \longrightarrow P$$

Si nous appelons C_i la concentration moléculaire (en mole / litre) du composé I, l'expression de la vitesse de réaction rapportée à ce corps I sera :

$$v = - \frac{dC_i}{dt} = kn\, C_A^a\, C_B^b \ldots C_I^i$$

$$[A]^a [B]^b \ldots [I]^i$$

C_A, C_B, ... C_I étant les concentrations initiales.

Le signe négatif devant dC signifiant que les concentrations diminuent en fonction du temps.

Si l'équation (1) est l'équation réelle de la réaction, celle-ci impose la même variation - x aux concentrations C_A, C_B ... au bout du temps t, et la vitesse peut s'écrire :

$$v = \frac{dx}{dt} = kn\, (C_A - x)^a\, (C_B - x)^b \ldots (C_I - x)^i$$

Si nous partons de concentrations égales on aura :

$$C_A = C_B = C_C = \ldots = C_I = \alpha$$

et l'équation de la vitesse se transforme en :

$$v = \frac{dx}{dt} = kn\, (\alpha - x)^n$$

avec n = a + b + c .... + i + ...

2) <u>réactions d'ordre 1</u>

La loi de vitesse s'obtient en intégrant la relation générale et en faisant n = 1

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1 (\alpha - x)$$

$$\frac{dx}{\alpha - x} = k_1 \, dt$$

$$\text{Log} (\alpha - x) = - k_1 t + C$$

On obtient la constante C en tenant compte des conditions au départ $t = 0$
$x = 0$

Ce qui entraîne :

$$\text{Log} \, \alpha = C$$

d'où :

$$\text{Log} \left(\frac{\alpha - x}{\alpha}\right) = \text{Log} \frac{C_t}{C_o} = - k_1 t$$

et en passant aux logarithmes décimaux :

$$\log \left(1 - \frac{x}{\alpha}\right) = - \frac{k_1}{2,303} \, t$$

$\frac{x}{\alpha}$ est la fraction du système transformé à l'instant t soit si l'on veut le rendement ρ
Ce rendement s'exprime encore :

$$\text{Log} (1 - \rho) = - k_1 t$$

$$1 - \rho = e^{-k_1 t}$$

$$\rho = 1 - e^{- k_1 t}$$

La réaction n'est donc pratiquement jamais complète à cause de la décroissance continue de la vitesse.

$$v = k_1 \alpha (1 - \rho)$$

Notons que le rendement à un instant donné est indépendant de la concentration moléculaire du système en évolution.

Si l'on veut comparer deux systèmes unimoléculaires, il suffit de comparer leurs constantes de vitesse.

Les réactions d'ordre 1 le plus couramment citées sont les désintégrations radioactives.

La loi fondamentale qui régit les transformations radioactives affirme que le pourcentage des atomes qui se transforment dans l'unité de temps est constant.

.../...

Si dN est le nombre des atomes qui se sont transformés dans le temps dt, on peut écrire l'équation différentielle

$$dN = - \lambda Ndt$$

qui exprime que le nombre d'atomes transformés est proportionnel au nombre N des atomes non encore transformés ; λ est la constante radioactive.

Dans le cas du radium par exemple, $\lambda = \frac{1}{2200}$ en prenant pour unité l'année.

Le temps nécessaire pour que disparaisse la moitié d'un réactif dans une réaction de 1er ordre est ce qu'on appelle sa PERIODE θ. Elle correspond à $\rho = 1/2$

$$\theta_{1/2} = - \frac{1}{\lambda} \text{Log} \frac{1}{2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Pour le radium par exemple : $\theta_{1/2}$ = 1525 ans environ

Autres exemples de réactions d'ordre 1

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$$

$$CH_3 - N = N - CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$$

azométhane

3) réactions d'ordre 2

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)$$

Supposons pour simplifier $a = b = \alpha$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (\alpha - x)^2$$

$$\frac{dx}{(\alpha - x)^2} = k_2 \, dt$$

et en intégrant

$$\frac{1}{(\alpha - x)} = k_2 t + C$$ au temps ($t = 0$ ($x = 0$

d'où

$$C = \frac{1}{\alpha}$$

et

$$k_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(\alpha - x)} - \frac{1}{\alpha} \right] = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} \right]$$

4) <u>étude des réactions en chaîne</u> :

Les réactions en chaîne ont été développées par SEMENOFF et d'autres. La théorie générale est très compliquée, nous n'envisagerons que la réaction radicalaire en faisant intervenir l'hypothèse de l'état quasi stationnaire, c'est-à-dire qu'après le début de la réaction les centres actifs atteignent une concentration stationnaire, ainsi leur vitesse de formation devient égale à leur vitesse de destruction.

$$v_f = v_d$$

Exemple : Pyrolyse de carbures saturés suivant le mécanisme de Rice-Herzfeld

mécanisme de Rice :

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3^{\cdot} \qquad (1)$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5^{\cdot} \qquad (2)$$

$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H^{\cdot} \qquad (3)$$

$$H^{\cdot} + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5^{\cdot} \qquad (4)$$

$$C_2H_5^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \qquad (5)$$

ainsi la vitesse de pyrolyse de C_2H_6 s'écrit :

$$v = - \frac{d\,[C_2H_6]}{dt} = v_1 + v_2 + v_4 - v_5$$

$$v = k_1\,[C_2H_6] + k_2\,[CH_3^{\cdot}][C_2H_6] + k_4\,[H^{\cdot}]\,[C_2H_6] - k_5\,[C_2H_5^{\cdot}]^2$$

Appliquons les propriétés de l'état quasi stationnaire. On a :

pour $CH_3^{\cdot}$ $\quad 2\,v_1 = v_2 \longrightarrow 2\,k_1\,[C_2H_6] = k_2\,[CH_3^{\cdot}][C_2H_6] \qquad (I)$

pour $C_2H_5^{\cdot}$ $\quad v_2 + v_4 = v_3 + 2\,v_5$

$$k_2\,[CH_3^{\cdot}][C_2H_6] + k_4\,[H^{\cdot}]\,[C_2H_6] = k_3\,[C_2H_5] + 2\,k_5\,[C_2H_5^{\cdot}] \qquad (II)$$

pour $H^{\bullet}$ $v_3 = v_4$ $k_3 [C_2H_5^{\bullet}] = k_4 [H^{\bullet}] [C_2H_6]$ (III)

on tire de (I) $[CH_3^{\bullet}] = \frac{2 k_1}{k_2}$

on tire de (II)

$[C_2H_5^{\bullet}]^2 = \frac{k_1}{k_5} [C_2H_6]$ de même $[H^{\bullet}] = \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \sqrt{\frac{[C_2H_6]}{[C_2H_6]}}$

d'où la vitesse globale

$$v = 2 k_1 [C_2H_6] + k_3 \frac{k_1}{k_5} [C_2H_6]^{3/2}$$

II - EQUATION STOECHIOMETRIQUE ET ORDRE EXPERIMENTAL.

Reprenons la réaction

$$aA + bB + cC \ldots \longrightarrow P$$

L'ordre théorique n de la réaction est la somme des puissances auxquelles sont élevées les différentes concentrations dans l'expression de la vitesse.

Soit ici $n = a + b + c + \ldots$

mais l'odre expérimental n'est pas toujours égal à l'ordre théorique déduit de l'équation stoechiométrique

	coefficient stoechiométrique	ordre expérimental
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	2	1
$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$	2	2
$C_2H_4B_2 + 2\ kI \longrightarrow C_2H_4 + 2\ kB_2 + I_2$	3	2
$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$	1	3/2

Enfin on observe des réactions d'ordre expérimental zéro, c'est-à-dire que dans ce cas, la vitesse de réaction est indépendante des réactifs.

Il faut donc insister sur le fait que l'équation stoechiométrique de la réaction ne détermine pas à priori sa vitesse.

III - ORDRE, MOLECULARITE ET MECANISME DE REACTION.

L'ordre d'une réaction se déduit d'une équation de vitesse de réaction, alors que la notion de MOLECULARITE se rapporte à un mécanisme moléculaire, et par conséquent à une somme de processus simplifiés, plus élémentaires, et quelquefois théoriques.

Le hiatus qui se manifeste entre la notion d'ordre et de molécularité tient au fait que l'équation globale de réaction ne représente bien souvent qu'un bilan entre l'E.I. et l'E.F. qui ignore tout du mécanisme intime de la réaction.

Il est quelquefois assez simple d'appréhender et de prouver un mécanisme ; reprenons pour cela la réaction

$$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

dont l'ordre expérimental est égal à 1

Cette réaction se fait en réalité par étapes :

- premièrement, une décomposition lente du 1er ordre

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$$

- suivie des réactions rapides telles que

$$N_2O_3 \longrightarrow NO_2 + NO$$

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

- et finalement l'équation de vitesse globale est uniquement déterminée par N_2O_5 qui est l'étape lente de la réaction.

Autre exemple :

La réaction entre la vapeur d'iode I_2 et l'hydrogène H_2 se fait en une seule étape qui est en fait la collision de deux molécules de types différents H_2 et I_2 provoquant la formation de 2 IH.

On dit que le processus est bimoléculaire.

La molécularité d'une REACTION ELEMENTAIRE est égale au nombre minimum de molécules qui doivent se souder pour obtenir le produit de la réaction.

Ceci ne s'applique plus dès qu'on n'a plus affaire à une réaction élémentaire, mais à un ensemble de réactions successives, parallèles, ou opposées comme le sont très souvent les réactions chimiques.

Prenons le cas de l'oxydation d'un sel ferreux par le permanganate :

$$5\ Fe^{++} + MnO_4^{-} + 8\ H_3O^{+} \longrightarrow 5\ Fe^{+++} + Mn^{++} + 12\ H_2O$$

Il est bien évident que cette réaction n'est pas le résultat de la collision simultanée de 14 ions de nature différente.

Il est impossible de parler de molécularité pour une telle réaction. Il faut donc en revenir aux processus élémentaires, c'est-à-dire en réalité, au mécanisme intime de la réaction, et ce mécanisme est bien souvent loin d'être évident.

En somme, on pourrait presque dire que lorsqu'on ne connaît pas un mécanisme réactionnel, on parle d'ordre ; cet ordre étant une donnée expérimentale accessible d'après l'analyse des courbes v = f (t).

Par contre, lorsqu'on connaît le mécanisme réel, on peut alors parler de molécularité et pour ce mécanisme réel, il est bien évident qu'ordre et molécularité sont les mêmes. On constate du reste que la molécularité est presque toujours égale à un ou deux.

IV - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE REACTION.

D'une façon générale, la température augmente les vitesses de réaction. Il y a cependant quelques cas particuliers qui se rencontrent pour les réactions du troisième ordre. On sait que ce type de réaction est assez rare ; signalons tout de même l'halogénation de NO :

$$2\ NO + X_2 \longrightarrow 2\ NOX$$

On pense qu'elles sont le résultat de l'action de la molécule X_2 sur un groupe formé par l'association de deux molécules de NO, association dont la fréquence serait diminuée par l'élévation de T.

Pour donner une idée de la variation de la vitesse avec T, donnons le cas de l'acide IH

T = 300°	$k = 2{,}9\ 10^{-6}$
T = 400°	$k = 8{,}9\ 10^{-4}$
T = 500°	$k = 7{,}6\ 10^{-2}$

Van T'Hoff donne une formule montrant la relation entre la constante de vitesse et la température :

$$\frac{d\ \text{Log}\ k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

R = constante des gaz parfaits

où E a les dimensions d'une énergie, on l'appelle ENERGIE D'ACTIVATION.

Par intégration on trouve :

$$k = A\,e^{-E/RT} \quad \text{ou} \quad \log k = \log A - \frac{E}{2{,}3\ R.T}$$

A est une constante caractéristique de la réaction appelée <u>FACTEUR DE FREQUENCE</u>.

Le facteur de fréquence A est relié au nombre de chocs par unité de temps.

Le facteur exponentiel traduit l'existence des "chocs efficaces", c'est-à-dire ceux qui entraînent la transformation chimique.

L'énergie d'activation des réactions classiques est de l'ordre de 15 à 20 Kcal/mole. Dans ces conditions une augmentation de température de 10° C revient à multiplier la constante de vitesse par un facteur 2.

La détermination de l'énergie E se fait expérimentalement en traçant la courbe Log k = f ($\frac{1}{T}$) qui est une droite de pente égale à $-\frac{E}{R}$

V - INFLUENCE DE LA PRESSION.

On peut en gros distinguer 3 cas :

1) <u>Systèmes gazeux homogènes</u> :

La modification de la pression entraîne une modification des concentrations. Si chacun des gaz suit sensiblement la loi des gaz parfaits, la concentration de chaque constituant variera (à température constante) proportionnellement à sa pression partielle (ou encore à sa pression totale). Rappelons en effet que :

$$p_i = N_i P$$

$$C_i = \frac{N_i}{V}$$

Soit donc un système en évolution à la pression p_o. On a :

$$V_{p_o} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{p_o} = kn \left(\frac{C-x}{V_o}\right)^n$$

à la pression p on a :

$$V_p = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p = \cdot \left(\frac{C-x}{V}\right)^n$$

Faisons le rapport de ces deux vitesses :

$$\frac{V_p}{V_{p_o}} = \left(\frac{V_o}{V}\right)^n = \left(\frac{p}{p_o}\right)^n$$

n étant l'ordre de la réaction à température constante

Mais les relations ne sont souvent vérifiées que d'une façon approchés, car l'hypothèse de travail : à savoir que les gaz (ou mélanges) considérés sont parfaits, n'est très souvent pas justifiée.

2) Systèmes homogènes condensés (ou hétérogènes) :

La variation de pression affecte beaucoup moins l'évolution des systèmes condensés liquides, et le sens dans lequel elle agit est en général imprévisible.

3) Réactions par déplacement de l'équilibre :

Un certain nombre de systèmes homogènes condensés peuvent d'autre part évoluer quand on modifie la pression, parce qu'ils sont en réalité des systèmes en équilibre réversible soumis à la loi du déplacement de l'équilibre de Le Châtelier.

Cela se produit chaque fois que des systèmes sont susceptibles de se transformer en d'autres systèmes avec une variation notable de volume. Il suffit alors d'une variation de pression pour faire évoluer le système.

Nous reprendrons ces problèmes du déplacement de l'équilibre lorsque nous traiterons le chapitre sur les équilibres chimiques.

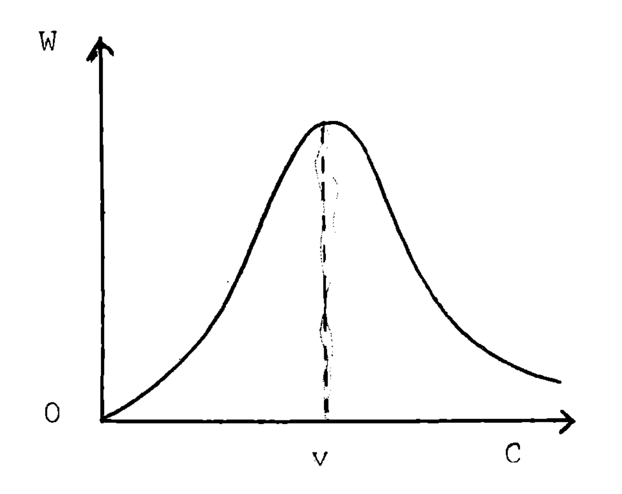
VI - LA THEORIE DES COLLISIONS - ARRHENIUS et LINDEMANN.

Le point important de la théorie est qu'Arrhénius postule que tous les chocs entre molécules ne sont pas efficaces, c'est-à-dire ne conduisent pas forcément au produit de la réaction. Arrhénius précise donc que pour qu'un choc soit efficace, il faut que les molécules entrant en contact possèdent un excédent d'énergie, elles doivent être activées.

L'idée d'une activation préalable des molécules s'est imposée à la suite de calculs basés sur les résultats expérimentaux. D'après les calculs de mécanique statistique, on peut montrer en effet que si tous les chocs étaient efficaces, les réactions en phase gazeuse devraient être pratiquement instantanées , ce qui est contraire à l'expérience.

Une difficulté majeure subsiste cependant. Il est difficile d'établir la provenance de cette énergie d'activation. A l'heure actuelle on pense que cette énergie d'activation provient d'un échange d'énergie cinétique entre molécules rentrant en collision.

La mécanique statistique montre que les vitesses se répartissent suivant une loi de distribution et énergies connue sous le nom de loi de Maxwell Boltzmam.



W est la probalité pour qu'une molécule soit animée de la vitesse C

L'ordonnée la plus grande correspond à la vitesse la plus fréquente.

Courbe de répartition des vitesses

Les molécules d'un gaz, n'ayant pas toutes la même vitesse, n'ont donc pas toutes la même énergie, une petite fraction a des énergies bien supérieures à la moyenne, et c'est seulement les molécules qui possèdent un certain excédent d'énergie qui sont capables de réagir.

La valeur numérique de cette énergie excédentaire dépend de la nature de la réaction, ce qui signifie que le nombre de molécules que l'on peut qualifier "d'activées" varie d'une réaction à une autre.

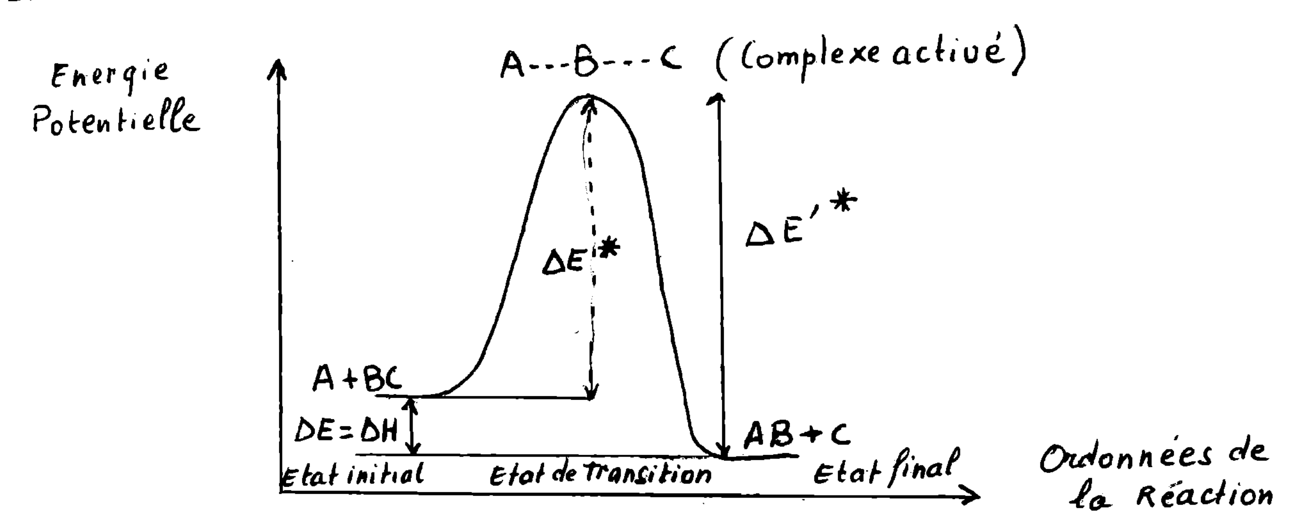
La probabilité pour qu'une molécule possède un excès dénergie E à la température T est fonction du facteur exponentiel : exp (- E/RT).

Rappelons que le facteur de fréquence A représente la fréquence des chocs entre deux molécules, sans tenir compte si ces molécules possèdent l'énergie suffisante pour réagir, A est independant de T.

VII - THEORIE DU COMPLEXE ACTIVE (EYRING).

Une théorie complète des vitesses de réactions exige l'interprétation des quantités A (facteur de fréquence) et E (énergie d'activation). D'après Eyring, lorsque deux molécules activées se rencontrent, elles forment d'abord un édifice qu'on appelle "complexe activé" et qui se décomposent ensuite pour donner les produits de la réaction. Ce stade intermédiaire s'appelle "état de transition".

Considérons le schéma suivant :



Variation de l'énergie potentielle au cours de la réaction : A + BC ——— AB + C

Les abscisses sont appelées "ordonnées de la réaction". Elles n'ont pas une signification quantitative exacte, elles représentent l'évolution d'un édifice moléculaire.

Décrivons l'acte réactionnel : la molécule A s'approche progressivement de la molécule diatomique BC. Tant que les corps réagissants sont relativement éloignés, l'énergie potentielle du système est constante, mais lorsque la molécule A se rapproche de la molécule BC, elle effectue un travail et de ce fait l'énergie potentielle de l'ensemble (A + BC) augmente et ceci jusqu'à atteindre un maximum.

Lorsque ce maximum est atteint, on attribue à l'ensemble (A + BC) la formule A ... B... C .ce qui symbolise qu'arrivé à ce stade A peut s'unir à B pour donner AB + C ou que B peut rester attacher à C, comme dans l'état initial.

c'est cet état qui correspond à l'état de transition.

Sur notre schéma ΔE représente la chaleur de réaction (ou si l'on est à pression constante $Q_p = \Delta H_p$), la réaction étant ici exothermique.

ΔE^{*} (qui correspond au E de la théorie de Van 'T Hoff ou d'Arrhénius) est l'énergie d'activation, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le complexe activé et A + BC.

Quant à $\Delta E'^{*}$ c'est lénergie d'activation de la réaction inverse permettant de passer de AB + C au complexe activé.

VIII - APPLICATION DE L'ETAT DE TRANSITION AU DOMAINE DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

Ce que l'on appelle un "produit intermédiaire" dans une réaction chimique est un corps qui se forme (de préférence en quantité décelable) à partir des réactifs initiaux et qui dans les conditions expérimentales de la réaction est transformé en produit de la réaction.

Prenons un exemple dans le cas de la conversion de la N-Bromo amide en isocyanate (en milieu basique). Cette conversion étant une partie du réarrangement d'Hoffmann que vous étudierez en Chimie Organique.

$$CH_3\ CO\ NH\ Br + OH^- \longrightarrow \underset{\text{isocyanate}}{CH_3-N=C=O} + Br^- + H_2O$$

Dans cet exemple nous sommes sûrs que l'ion $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N-Br^-$ est un"produit intermédiaire" de la réaction, puisqu'on a pu, en prenant certaines précautions, isoler des sels contenant cet anion. Ces sels se transforment ensuite en isocyanate à une vitesse au moins égale à celle de la N-Bromoamide.

Un grand nombre de réactions passent par l'intermédiaire de tels "produits intermédiaires isolables" mais certaines ne le font pas. C'est le cas par exemple de l'hydrolyse basique de ICH_3.

Imaginons le déroulement de cette réaction, ignorons pour l'instant qu'aussi bien les ions hydroxydes OH^- que les iodures I^- sont solvatés (hydratés si le solvant est l'eau). L'ion hydroxyde s'approche de la molécule de $I-CH_3$ par une direction <u>OPPOSEE</u> à celle de la liaison C - I.

Lorsque l'ion OH^- arrive suffisamment près de l'atome de carbone, la molécule ICH_3 s'étale, la liaison C - I s'affaiblit et la liaison C - OH commence à se former.

A un certain moment, on peut considérer la liaison C - I comme à demi rompue et la liaison C - OH comme à demi formée. A cet instant, les trois atomes d'hydrogène qui ne participent pas directement à la réaction sont situés très sensiblement dans un même plan perpendiculaire à l'axe HO ... C ... I.

$$OH^- + CH_3-I\ (109°) \longrightarrow HO\cdots CH_3 \cdots I\ (120°) \longrightarrow HO-CH_3 + I^-$$

Réactifs — Intermédiaire — Produits

L'ion OH^- continue à s'approcher, alors la liaison C - I se rompt, et la liaison C - OH se forme définitivement. Les trois atomes d'H reprennent leur position tétrahédrique autour de l'atome de C (mais en plus il y a eu retournement du tétraèdre initial "retournement semblable à celui d'un parapluie un jour de grand vent") cf. C.K. Ingold.

La configuration intermédiaire représentée dans la figure précédente est ce qu'on appelle "l'état de transition" ou complexe activé.

C'est aussi le point au-delà duquel le système ne peut plus revenir en arrière, mais va donner les produits de la réaction.

Cinétiquement parlant, cette dernière étape est contrôlée par une constante de vitesse k

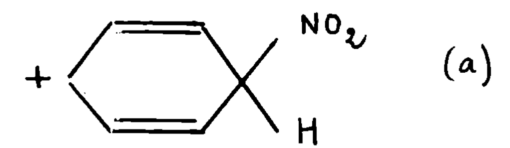
$$k = \frac{RT}{Nh}$$

N nombre d'Avogadro
h constante de Plank
R constante du gaz parfait
T température absolue

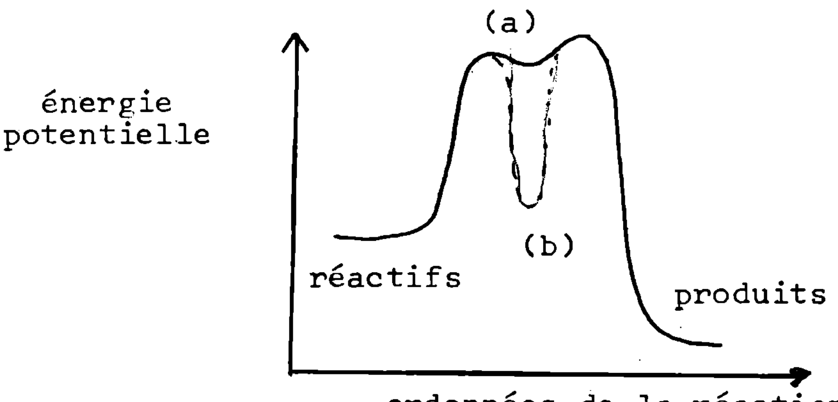
Du point de vue énergétique, on peut dire qu'une quantité d'énergie considérable est nécessaire pour placer les réactifs dans la configuration géométrique de l'état intermédiaire, et seuls les ions OH^- animés d'une vitesse supérieure à la moyenne pourront faire passer CH_3I dans cette configuration. De plus, si l'on veut faire la réaction inverse, il faudra encore plus d'énergie pour amener le système I^- et CH_3OH dans le même état de transition.

Dans les réactions pour lesquelles on passe par l'existence d'un véritable "intermédiaire" isolable, ou tout au moins identifiable par une méthode de physique, le diagramme d'énergie potentielle présente un creux ou un minimum. La profondeur de ce minimum témoigne de la stabilité du produit intermédiaire et par conséquent, de la certitude que l'on a de son existence.

Reprenons le réarrangement d'Hoffmann ; dans ce cas, le minimum est très profond, et il peut quelquefois devenir aussi bas que le niveau énergétique des réactifs. Au contraire pour le cation (a)



intermédiaire dans la nitration du benzène et dont l'existence est soupçonnée seulement par des méthodes indirectes, s'il existe un minimum, celui-ci sera très peu marqué, et l'intermédiaire est quelquefois si difficile à mettre en évidence, que rien ne le distingue plus d'un véritable état de transition.



(a) cas du cation (a) instable
(b) cas de l'anion (b) du réarrangement d'Hoffmann relativement stable.

Dans le cas où l'on peut effectivement isoler un intermédiaire, on pourra considérer que l'on a en fait deux réactions consécutives; avec chacune leur propre état de transition.

En tout cas lorsque la configuration et l'énergie de tous les intermédiaires ou du complexe activé seront connus, on pourra sans crainte dire que le mécanisme de la réaction est connu.

Or, comme ce sont les vitesses de réactions qui donnent des informations, en particulier sur ΔH^{*} et le mécanisme de la réaction, il n'est pas surprenant que dans beaucoup d'esprits à l'heure actuelle, les études de mécanismes se confondent (ou soient synonymes) avec les"études cinétiques". Cependant d'autres méthodes physico-chimiques existent pout obtenir des renseignements sur ces mécanismes.

B - LA CATALYSE

GENERALITES.

On appelle catalyseurs des corps qui ont la propriété par leur seule présence d'accélérer le déroulement d'une réaction.

Par opposition on appelle inhibiteurs des corps qui ont la propriété de diminuer la vitesse d'une réaction.

Dans le domaine particulier de la Chimie Biologique, il existe dans le milieu vivant des catalyseurs très actifs. Ce sont généralement des colloïdes ; on les appelle des enzymes. La catalyse enzymatique est une catalyse micro-hétérogène. La spécifité des enzymes est considérable : l'uréase catalyse l'hydratation de l'urée par exemple, mais ne catalyse pas l'hydratation de la méthyl-urée, bien que les propriétés chimiques de ces deux substances sont très voisines.

On a l'habitude de distinguer entre catalyse homogène et hétérogène.

Exemple : Un fragment de mousse de platine, introduit à température ordinaire dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène provoque à son contact la formation de vapeur d'eau. C'est un exemple de catalyse. On dit que la mousse de platine que l'on retrouve d'ailleurs inaltérée après l'opération, est un catalyseur de cette réaction.

Le catalyseur peut, comme dans l'exemple précédent former une PHASE distincte de celle des produits en réaction (catalyse hétérogène) ; mais si le catalyseur et les produits de la réaction ne forment qu'une phase on dit qu'on a une catalyse homogène.

Les exemples de catalyse sont très nombreux ainsi que les catalyseurs : (métaux, oxydes, halogénures, sulfures etc... en catalyse hétérogène) - (vapeur d'eau, ions H^+, OH^- etc ... en catalyse homogène).

Il n'existe probablement pas de réaction chimique qui ne soit pas sensible à une action catalytique. L'industrie en fait d'importantes applications dans de nombreuses synthèses comme celles de SO_4H_2, NH_3, NO_3H et dans de nombreuses préparations organiques.

I - CARACTERES GENERAUX DE LA CATALYSE.

1) le catalyseur agit souvent à des doses infimes ; ce caractère est valable surtout en catalyse hétérogène.

2) le catalyseur ne prenant pas part à la réaction se retrouve inaltéré quand celle-ci est terminée.

3) quand la réaction est limitée par un équilibre chimique, la catalyseur n'apportant pas d'énergie ne déplace pas l'équilibre, il permet seulement de l'atteindre plus rapidement et de ce fait il accélère les deux réactions inverses.

4) un catalyseur est en général doué de spécificité, c'est-à-dire que si plusieurs réactions sont possibles à partir du mélange initial, un catalyseur donné oriente le mélange vers une réaction déterminée.

Exemples :

$$CO + H_2 \xrightarrow{N_i \text{ réduit}} \text{méthane} + H_2O$$

$$CO + H_2 \xrightarrow[\text{activé par } Cu + Al_2O_3 + KOH]{\text{Fer}} \text{mélange de carbures éthyléniques}$$

$$CO + H_2 \xrightarrow{ZnO} CH_3OH$$

II - MECANISME DE LA CATALYSE.

1°) CATALYSE HOMOGENE :

Le mode le plus anciennement admis est la combinaison du catalyseur et des produits réagissants pour former des espèces chimiques instables plus réactives. Le contact étant assuré par la diffusion due à l'agitation thermique. Actuellement on considère que dans de nombreux cas le catalyseur intervient pour activer l'un des réactifs au cours des collisions moléculaires.

En fait, il est difficile d'invoquer un mécanisme général, le mécanisme d'action est très souvent spécifique d'une réaction.

2°) CATALYSE HETEROGENE :

La formation d'un composé intermédiaire instable est ici aussi invoqué, mais le mode d'action le plus fréquent paraît être dû à une absorption des réactifs par le catalyseur. Cette absorption d'un type particulier, qualifiée d'activante ou de dissociante, n'a lieu qu'en certains points de la surface du catalyseur appelés "centres actifs". L'activité catalytique sera d'autant plus grande que la surface de contact entre les produits entrant en réaction et le catalyseur sera plus grande.

C'est pour cela qu'on fait subir aux catalyseurs hétérogènes en traitement physique ou chimique tendant à augmenter leur surface spécifique (surface par unité de masse).

On emploie les métaux soit sous forme de poudre extrêmement fine (nickel de Raney, noir de platine, palladium colloïdal), soit sous forme de mince pellicule déposée à la surface d'un support présentant lui-même une grande surface spécifique (amiante platinée, charbon platiné, cuivre sur kieselguhr, argent sur gel de silice etc...).

En catalyse hétérogène les phénomènes de diffusion jouent un rôle fondamental car de l'importance du renouvellement des molécules à l'interface dépend dans une large mesure l'efficacité du catalyseur (agitation du milieu réactionnel).

En pratique, l'activité catalytique est limitée par deux causes : la consommation du catalyseur par des réactions parasites (en catalyse homogène surtout) et la disparition progressive de ses propriétés catalytiques, c'est-à-dire, son empoisonnement sous l'action d'impuretés présentes même à l'état de traces dans le milieu réactionnel en catalyse hétérogène.

Ce dernier point est capital pour les industriels car il implique un grand soin (donc une dépense élevée) dans la purification des réactifs qui viendront réagir au contact du catalyseur.

3°) THEORIE SIMPLIFIEE DE L'ABSORPTION :

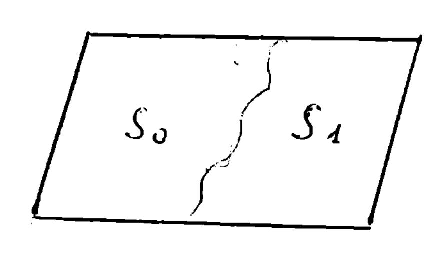
On peut considérer deux types d'absorption :

- la chimisorption : c'est-à-dire que dans une catalyse hétérogène (solide - gaz) la liaison solide - gaz est assimilable à une liaison chimique. Ainsi il y a interraction à faible distance, d'où existence d'une seule couche de molécules A absorbées, que nous définirons par "couche mono-moléculaire" ; ce phénomène n'est généralement pas réversible.

- la physisorption : l'interraction solide - gaz est du type physique, telle que, force d'attraction coulombienne ion - dipole ou dipole-dipole ou force de van der Waals on peut avoir des multicouches. En général il y a reversibilité du phénomène.

Théorie de LANGMUIR :

Elle considère que le film est monomoléculaire.



Prenons une aire géométrique de surface égale à l'unité.
Soit S_0 une fraction de cette surface non recouverte
Soit S_1 une fraction de cette surface recouverte par 1 couche
Nous aurons donc :

$$S_0 + S_1 = 1$$

La vitesse v_a où se recouvre la surface est de la forme

$$v_a = k_a S_0 \times P$$

Ainsi v_a est proportionnelle à la surface à recouvrir S_o et au nombre de choc, c'est-à-dire à la pression.

Par contre la surface de désorption sera de la forme :

$$v_d = k_d \times S_1$$

Si nous atteignons un équilibre cinétique,

on a :

$$v_a = v_d$$

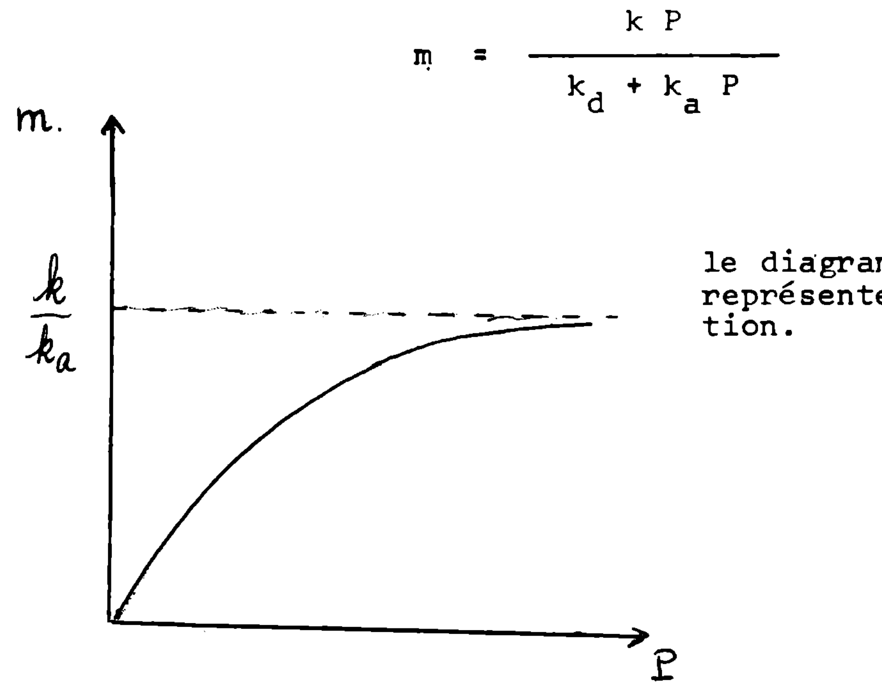
$$k_a S_o . P = k_d S_1$$

$$k_a (1 - S_1) p = k_d S_1$$

d'où la fraction de surface recouverte : $S_1 = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$

Ainsi la masse absorbée m est proportionnelle à S_1 soit :

$$m = \frac{k P}{k_d + k_a P}$$



le diagramme m = f (P) représente un isotherme d'absorption.

Théorie de B.E.T. (BRUNNAUER, EMMET et TELLER)

Le principe de cette théorie est le même que celui de LANGMUIR mais appliqué aux couches plurimoléculaires.

III - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES.

Le catalyseur, à la différence d'une radiation ($E = h\nu$) n'apporte aucune énergie au bilan global de la réaction.

Le rôle du catalyseur se limitant ainsi à la modification de la vitesse de la réaction, son action ne peut s'exercer que sur les facteurs A et E_A de l'équation d'Arrhénius.

1°) action sur A :

L'augmentation du facteur de fréquence s'observe surtout en catalyse hétérogène, où la concentration de certains réactifs augmente à la surface du catalyseur, la vitesse augmente par voie de conséquence.

2°) action sur ΔE (Eyring) ou E_A (Arrhénius)

La plupart du temps l'action catalytique résulte d'une diminution de l'énergie d'activation E_A ou ΔE^*, ce qui modifie la valeur de $\Delta G = - RT \text{ Log } k^*$

Du point de vue du mécanisme réactionnel, cela signifie que l'on ne passe plus par le même "complexe activé", donc que le mécanisme de la réaction est modifié.

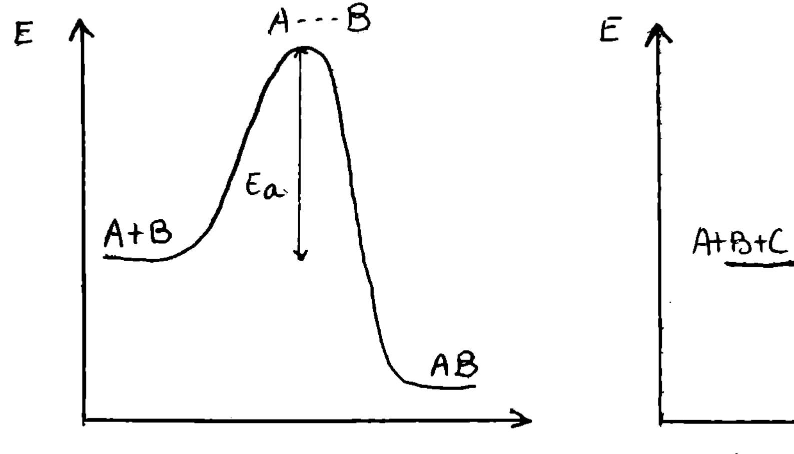
Si on désigne par C le catalyseur, une réaction qui non catalysée s'écrit à l'échelle moléculaire

$$A + B \xrightarrow{E_a} AB \qquad \text{mécanisme (1)}$$

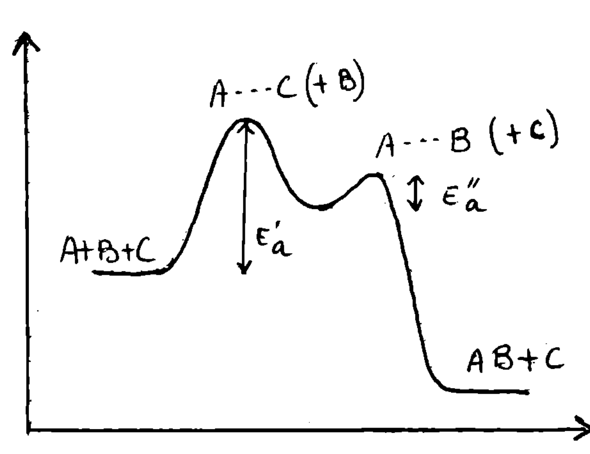
devient généralement en présence du catalyseur

$$C + A \xrightarrow{E'_a} AC \qquad \text{mécanisme (2)}$$

$$AC + B \xrightarrow{E''_a} AB + C \qquad \text{mécanisme (2)}$$



mécanisme sans catalyseur



mécanisme avec catalyseur

Le catalyseur est donc un relai qui permet de remplacer
un complexe activé A ... B
par d'autres complexes activés A ... C
et A ... B

moins stables que le premier.

Exemple de catalyse homogène

Réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle :

a) réaction non catalysée :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{E_a}{\longrightarrow}} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + C_2H_5OH$$

cette réaction est lente à température ordinaire

b) réaction catalysée par un acide fort (1% d'acide SO_4H_2)

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + H^+ \underset{\longleftarrow}{\overset{E'_a}{\longrightarrow}} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow \overset{+}{O}-H\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

$$H^+ + H_2O + \overset{O}{\underset{CH_3}{C}} - OC_2H_5 \underset{\text{lent}}{\longrightarrow} \left[\overset{+1/2}{H_2O} \ldots \overset{O}{\underset{CH_3}{C}} \ldots \overset{+1/2}{OHC_2H_5}\right] - H_2\overset{+}{O}-\overset{O}{\underset{CH_3}{C}}+C_2H_5O^-$$

$$\underset{\text{RAPIDE}}{\longrightarrow} HO-\overset{O}{\underset{CH_3}{C}} + C_2H_5OH + H^+$$

Notons que cette équation est équilibrée mais que la limite atteinte est la même que l'on emploie ou non un catalyseur acide.

c) réaction catalysée par une base forte (OH^-)

$$OH^- + \overset{O}{\underset{CH_3}{C}} - OC_2H_5 \longrightarrow \left[HO\overset{-1/2}{\ldots}\overset{O}{\underset{CH_3}{C}}\overset{-1/2}{\ldots}OC_2H_5\right] \longrightarrow HO-\overset{O}{\underset{CH_3}{C}} + C_2H_5O^-$$

E'_a

Ces différents exemples montrent clairement qu'une même réaction peut être catalysée par des catalyseurs différents, et si les produits de la réaction sont les mêmes, par contre les étapes intermédiaires et la nature du complexe activé sont différentes ainsi que les vitesses observées.

IV - CONCLUSION.

La première constatation que nous pouvons faire est que le facteur temps joue en cinétique un rôle important.

D'autre part, la notion de vitesse de réaction est une donnéefondamentale permettant d'étudier non seulement le déroulement d'une réaction, mais elle permet aussi d'éclaircir des mécanismes de réaction à l'échelle de la molécule.